

**Министерство образования и науки Российской Федерации**  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

Институт Физико-технический  
Направление подготовки 16.04.01 «Техническая физика»  
Кафедра Экспериментальная физика

**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

Тема работы
МИКРОДУГОВЫЕ БИОПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ВОЛЛАСТОНИТА И ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ НА ТИТАНЕ И СПЛАВЕ ZR-1%NB

УДК 621.793:621.794.6:615.47

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОДМ41	Шинжина Айым Асхаткызы		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший научный сотрудник ЛФНБ ИФПМ СО РАН	Седельникова М.Б.	д.т.н.		

**КОНСУЛЬТАНТЫ:**

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент каф. Мен. ИСГТ	Черепанова Н.В.	к.э.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент каф. ПФ ФТИ	Гоголева Т.С.	к.ф.-м.н.		

**ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:**

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Экспериментальная физика	Кривобоков В.П.	д.ф.-м.н		

Томск – 2016 г.

**Результаты обучения магистров  
направления 16.04.01 «Техническая физика»  
(профиль «Пучковые и плазменные технологии»)**

<b>Код результата</b>	<b>Результат обучения (выпускник должен быть готов)</b>	<b>Требования ФГОС, критериев и/или заинтересованных сторон</b>
<b><i>Профессиональные компетенции</i></b>		
P1	Демонстрировать и использовать теоретические и практические знания фундаментальных и прикладных наук, составляющих основу современной технической физики, вскрывать физическую сущность проблем, возникающих при проектировании и реализации радиационных и плазменных технологий.	Требования ФГОС (ПК-2, 4). Критерий 5 АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P2	Профессионально эксплуатировать современное научное и технологическое оборудование и приборы в процессе создания и реализации радиационных и плазменных технологий	Требования ФГОС (ПК-1). Критерий 5 АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P3	Заниматься научно-исследовательской деятельностью в различных отраслях технической физики, связанных с современными радиационными и пучково-плазменными технологиями, критически анализировать современные проблемы, ставить задачи и разрабатывать программу исследований, выбирать адекватные методы решения задач, интерпретировать, представлять и применять полученные результаты	Требования ФГОС (ПК-5, 6, 9). Критерий 5 АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P4	Самостоятельно выполнять физико-технические научные исследования для прогнозирования результатов воздействия различных радиационных и плазменных потоков на вещество, а также оптимизации параметров радиационных и пучково-плазменных технологий, с использованием современных физико-математических методов, стандартных и специально разработанных инструментальных и программных средств.	Требования ФГОС (ПК-7, 8). Критерий 5 АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P5	Разрабатывать и оптимизировать современные пучковые и плазменные технологии с учетом экономических и экологических требований, проводить наладку и испытания технологических установок и аналитического оборудования, решать прикладные инженерно-технические и технико-экономические задачи с помощью пакетов прикладных программ.	Требования ФГОС (ПК-10, 11,12). Критерий 5 АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P6	Участвовать в проектно-конструкторской деятельности, формулировать технические задания, составлять техническую документацию, разрабатывать и использовать средства автоматизации, анализировать варианты проектных, конструкторских и технологических решений,	Требования ФГОС (ПК-13, 14). Критерий 5 АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI

<b>Код результата</b>	<b>Результат обучения (выпускник должен быть готов)</b>	<b>Требования ФГОС, критериев и/или заинтересованных сторон</b>
	разрабатывать проекты и проектную документацию для создания оборудования, реализующего пучковые и плазменные технологии.	
P7	Заниматься научно-педагогической деятельностью в области технической физики, участвовать в разработке программ учебных дисциплин, проводить учебные занятия, обеспечивать практическую и научно-исследовательскую работу обучающихся, применять и разрабатывать новые образовательные технологии	Требования ФГОС (ПК-18, 19, 20). Критерий 5 АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P8	Заниматься организационно-управленческой деятельностью, владеть приемами и методами работы с персоналом, находить оптимальные решения при реализации технологий и создании продукции, управлять программами освоения новой продукции и технологий.	Требования ФГОС (ПК-15, 16, 17). Критерий 5 АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P9	Осуществлять научно-инновационную деятельность, анализировать и систематизировать научно-техническую информацию, передовой отечественный и зарубежный опыт в области радиационных и пучково-плазменных технологий, внедрять и коммерциализировать новые наукоемкие технологии, готовить документы по защите интеллектуальной собственности, разрабатывать планы и программы организации инновационной деятельности, осуществлять технико-экономическое обоснование инновационных проектов.	Требования ФГОС (ПК-21, 22, 23, 24). Критерий 5 АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
<b>Универсальные компетенции</b>		
P10	Развивать свой интеллектуальный и общекультурный уровень, в течение всей жизни самостоятельно обучаться новым методам исследований, пополнять свои знания в области современной технической физики и смежных наук, расширять и углублять свое научное мировоззрение.	Требования ФГОС (ОК-1, 2, 6). Критерий 5 АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P11	Активно общаться в научной, производственной и социально-общественной сферах деятельности, свободно и грамотно пользоваться русским и иностранными языками как средством делового общения	Требования ФГОС (ОК-3). Критерий 5 АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI
P12	Участвовать в организации научно-исследовательских и научно-производственных работ, проявлять инициативу, брать на себя всю полноту ответственности, уметь находить творческие, нестандартные решения профессиональных и социальных задач.	Требования ФГОС (ОК-4, 5, ПК-3). Критерий 5 АИОР, согласованный с требованиями международных стандартов EUR-ACE и FEANI

**Министерство образования и науки Российской Федерации**  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

Институт Физико-технический  
Направление подготовки (специальность) 16.04.01 «Техническая физика»  
Кафедра Экспериментальная физика

УТВЕРЖДАЮ:  
Зав. кафедрой  
\_\_\_\_\_ Кривобоков Ю.П.  
(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

**ЗАДАНИЕ**  
**на выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

магистерской диссертации
--------------------------

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
ОДМ41	Шинжиной Айым Асхаткызы

Тема работы:

<b>Микродуговые биопокртия на основе волластонита и фосфатов кальция на титане и сплаве Zr-1%Nb</b>	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
------------------------------------------	--

**ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:**

<b>Исходные данные к работе</b>	<ol style="list-style-type: none"><li>1. Установка «MicroArc-3.0»</li><li>2. Электронный микроскоп LEO EVO 50</li><li>3. Профилометр-296</li><li>4. Дифрактометр ДРОН-07</li><li>5. Электронные весы HL400EX</li><li>6. Микрометр МК-25</li><li>7. Испытательная машина адгезионной прочности покрытий Instron-1185</li><li>8. Просвечивающий электронный микроскоп JEOL JEM-2100</li></ol>
---------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

<b>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</b>	1. Получение волластонит-кальцийфосфатных покрытий на поверхности титана и сплава Zr-1%Nb методом микродугового оксидирования 2. Сравнительный анализ свойств биопокрытий в зависимости от электрофизических параметров процесса методом микродугового оксидирования
<b>Перечень графического материала</b>	

<b>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</b>	
<b>Раздел</b>	<b>Консультант</b>
«Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	доцент каф. Мен. ИСГТ Черепанова Наталья Владимировна
«Социальная ответственность»	ассистент каф. ПФ ФТИ Гоголева Татьяна Сергеевна
По иностранному языку	старший преподаватель каф. ИЯ ФТИ Ермакова Янина Викторовна

<b>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</b>
-----------------------------------------------------------------------------------------

Введение Материалы, применяемые в имплантологии Биокерамика, биостекла Фосфаты кальция Металлы и металлические сплавы Метод микродугового оксидирования (МДО) Классификация составов электролитов. Влияние состава электролита на свойства покрытий Объекты и методы исследования Получение кальцийфосфатных покрытий методом МДО
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

<b>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</b>	
-------------------------------------------------------------------------------------------------	--

**Задание выдал руководитель:**

<b>Должность</b>	<b>ФИО</b>	<b>Ученая степень, звание</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
Старший научный сотрудник ЛФНБ ИФПМ СО РАН	Седельникова М.Б.	д.т.н		

**Задание принял к исполнению студент:**

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
ОДМ41	Шинжина Айым Асхаткызы		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА  
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И  
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

Группа	ФИО
ОДМ41	Шинжиной Айым Асхаткызы

Институт	ФТИ	Кафедра	Экспериментальной физики
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	16.04.01 «Техническая физика»

**Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:**

1. <i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	Стоимость сырья и материалов Размер окладов и выплат исполнителям проекта
2. <i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	Согласно проектной документации
3. <i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	Отчисления во внебюджетные фонды

**Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:**

1. <i>Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ</i>	Разработка анализа конкурентоспособности
2. <i>Разработка устава научно-технического проекта</i>	Планирование работ; построение иерархической структуры ВКР
3. <i>Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок</i>	График проведения ВКР – диаграмма Ганта
4. <i>Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности</i>	Оценка сравнительной и финансовой эффективности

**Перечень графического материал:**

1. <i>Оценка конкурентоспособности технических решений</i>
2. <i>Матрица SWOT</i>
3. <i>График проведения и бюджет НТИ</i>
4. <i>Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НТИ</i>

<b>Дата выдачи задания для раздела по линейному графику</b>	
-------------------------------------------------------------	--

**Задание выдал консультант:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент каф. менедж. ИСГТ	Черепанова Н. В.	к.э.н., доцент		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОДМ41	Шинжина Айым Асхаткызы		

## ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
ОДМ41	Шинжиной Айым Асхаткызы

Институт	ФТИ	Кафедра	Экспериментальной физики
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	16.04.01 «Техническая физика»

### Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. Описание рабочего места (рабочей зоны, технологического процесса, механического оборудования) на предмет возникновения:	<ul style="list-style-type: none"> <li>- возможных вредных факторов: вредные вещества, шумы, электромагнитные поля и ионизирующее излучение от ЭВМ;</li> <li>- опасные факторов: вероятность поражения электрическим током, вероятность возникновения пожара и взрыва.</li> </ul>
2. Знакомство и отбор законодательных и нормативных документов по теме	<ul style="list-style-type: none"> <li>- электробезопасность, правила пожарной безопасности, химическая безопасность, требования охраны труда при работе на ПЭВМ.</li> </ul>

### Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Анализ выявленных вредных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности:	<ul style="list-style-type: none"> <li>- действие фактора на организм человека;</li> <li>- приведение допустимых норм;</li> <li>- предлагаемые средства защиты.</li> </ul>
2. Анализ выявленных опасных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности:	<ul style="list-style-type: none"> <li>- электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, средства защиты);</li> <li>- пожаро- и взрывобезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения).</li> </ul>

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
------------------------------------------------------	--

### Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Гоголева Т.С.	к.ф.-м.н.		

### Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОДМ41	Шинжина Айым Асхаткызы		

## Реферат

Выпускная квалификационная работа представлена на 132 с., включает 31 рисунок, 22 таблицы, 84 источника, 1 приложение.

Ключевые слова: волластонит-кальцийфосфатные покрытия, титан, сплав Zr-1Nb, медицинское материаловедение.

Объектами исследования являются волластонит-кальцийфосфатные покрытия на титане и сплаве Zr-1Nb.

Цель работы – сравнительный анализ свойств биопокровтий, полученных на поверхности Ti и сплава Zr-1Nb, на основе системы волластонит-фосфаты кальция в зависимости от изменения электрофизических параметров процесса МДО.

В процессе исследования решались следующие задачи:

- получение волластонит-кальцийфосфатных покрытий на поверхности титана и сплава Zr-1Nb методом МДО;
- сравнительный анализ свойств биопокровтий в зависимости от электрофизических параметров процесса МДО.

В первой главе описаны материалы и покрытия, используемые в имплантологии, и способы их модификации. Вторая глава посвящена методам исследования. В третьей главе приведены экспериментальные данные, основные выводы. В четвертой и пятой главах описан финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение, социальная ответственность.

Область применения: исследование биопокровтий, медицинское материаловедение.



### **Обозначения и сокращения**

МДО – микродуговое оксидирование;

КФ – кальцийфосфат (-ный);

В-КФ – волластонит-кальцийфосфат (-ный);

ГА – гидроксиапатит.

## Оглавление

Введение.....	13
1 Материалы и покрытия, используемые в современной медицине .....	15
1.1 Материалы, применяемые в имплантологии.....	15
1.1.1 Биокерамика, биостекла .....	16
1.1.2 Фосфаты кальция .....	19
1.1.3 Металлы и металлические сплавы .....	21
1.1.3.1 Титан и его сплавы.....	21
1.1.3.2 Цирконий и сплавы циркония.....	22
1.2 Методы нанесения кальцийфосфатных покрытий .....	24
1.2.1 Золь-гель метод .....	25
1.2.2 Электрохимический метод.....	26
1.2.3 Биомиметический метод.....	27
1.2.4 Метод плазменного напыления .....	28
1.2.5 Метод ВЧ-магнетронного распыления .....	29
1.3 Метод микродугового оксидирования.....	30
1.3.1 Теоретические основы метода МДО.....	30
1.3.2 Режимы и параметры процесса МДО, их влияние на свойства покрытий .....	33
1.3.3 Классификация составов электролитов. Влияние состава электролита на свойства покрытий .....	34
1.4 Тенденции развития метода МДО в области получения биопокрытий медицинского назначения .....	35
2 Объекты и методы исследования .....	38
2.1 Получение кальцийфосфатных покрытий методом МДО.....	39
2.2 Определение физико-механических свойств покрытий: кажущейся плотности, адгезионной прочности, шероховатости.....	43
2.3 Исследования морфологии поверхности покрытий методом РЭМ.....	47
2.4 Исследование элементного состава покрытий методом энергодисперсионного микроанализа.....	49

2.5	Определение фазового состава покрытий методом РФА .....	51
2.6	Исследование структуры покрытий методом ПЭМ .....	52
2.7	Биологические исследования покрытий .....	53
3	Экспериментальные исследования.....	56
3.1	МДО-покрытия на поверхности титана.....	56
3.1.1	Физико-механические характеристики.....	56
3.1.2.	Структура и морфология покрытий .....	59
3.1.3	Анализ покрытий методом РФА и ПЭМ .....	63
3.1.4	Нанесение КФ покрытий при изменении длительности импульсов процесса МДО .....	65
3.1.5	Результаты биологических исследований. ....	68
3.2	Волластонит-кальцийфосфатные покрытия на поверхности сплава Zr-1%Nb.....	69
3.2.1	Свойства покрытий на сплаве Zr-1%Nb .....	69
3.2.2.	Структура и морфология покрытий на сплаве.....	71
4	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.....	76
4.1	Предпроектный анализ .....	77
4.1.1	Потенциальные потребители результатов исследования .....	77
4.1.2	Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения.....	77
4.1.3	SWOT-анализ.....	78
4.1.4	Оценка готовности проекта к коммерциализации.....	82
4.2	Инициация проекта .....	84
4.3	Планирование управления научно- техническим проектом.....	86
4.3.1	Иерархическая структура работ проекта.....	86
4.3.2	Контрольные события проекта .....	87
4.3.3	План проекта.....	88
4.3.4	Бюджет научного исследования .....	90
4.3.4.1	Основная заработная плата .....	93

4.3.4.2	Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала.....	95
4.3.4.3	Отчисления на социальные нужды .....	96
4.3.4.4	Научные и производственные командировки.....	96
4.3.4.5	Оплата работ, выполняемых сторонними организациями и предприятиями .....	96
4.3.4.6	Накладные расходы.....	97
4.4	Определение эффективности исследования.....	98
4.4.1	Оценка сравнительной эффективности исследования .....	98
5	Социальная ответственность .....	100
5.1	Организационные мероприятия.....	100
5.2	Анализ вредных и опасных факторов .....	101
5.3	Требования при работе на ПК.....	102
5.4	Безопасные условия работы.....	103
5.5	Химическая безопасность .....	105
5.6	Электробезопасность .....	107
5.7	Правила пожарной безопасности в лаборатории.....	108
	Заключение .....	111
	Список публикаций.....	113
	Список используемых источников .....	114
	Приложение .....	124

## Введение

Миллионы людей ежедневно подвергаются заболеваниям костной ткани в результате травм, болезней костно-мышечной системы или опухолей. Благодаря совместным исследованиям и работе медицины, физики и химии, найдено решение данной проблемы. Поврежденные ткани или органы заменяют искусственными материалами, которые называются имплантаты.

Имплантаты могут выполнять такие важные функции как:

- транспортировка терапевтических средств и элементов, необходимых для построения костной ткани, в места повреждений;
- активация процессов соединения имплантата с костной тканью;
- опорно-двигательные.

Однако материалы имплантатов должны обладать комплексом биологических, физико-химических, медико-технических свойств, придающих совместимость с биологической средой живого организма.

Одним из способов создания защиты от коррозионного воздействия биосреды, биологической совместимости, повышения прочного соединения в системе имплантат-кость является нанесение на имплантат кальцийфосфатного покрытия, совместимого по химическому составу с костной тканью.

Существуют различные методы формирования биопокровов на металлических поверхностях и их сплавах, например магнетронное распыление, плазменное напыление, золь-гель метод, микродуговое оксидирование и другие.

Во всех методах модификаций поверхности имплантата в качестве основного компонента, как правило, используют гидроксиапатит  $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$ , который является неорганической составляющей костного матрикса.

Вместе с тем, чтобы создать имплантаты с кальцийфосфатными покрытиями заданного свойства, необходимы комплексные исследования этих покрытий.

По этой причине одной из актуальных задач медицинского материаловедения является разработка биосовместимых покрытий, которые смогут обеспечить создание единой биомеханической системы.

**Целью работы** являлось изучение свойств биопокровтий, полученных на поверхности Ti и сплава Zr-1Nb, на основе системы волластонит-фосфаты кальция в зависимости от изменения электрофизических параметров процесса МДО

В ходе достижения цели работы решались следующие **задачи**:

- получение волластонит-кальцийфосфатных покрытий на поверхности титана и сплава Zr-1Nb методом МДО;
- исследование свойств биопокровтий в зависимости от изменения электрофизических параметров процесса МДО.

**Научная новизна.** Введение волластонита в электролит на основе водного раствора ортофосфорной кислоты с гидроксиапатитом и варьирование параметрами процесса позволило сформировать на поверхности титана и сплава Zr-1Nb методом МДО кальцийфосфатные покрытия с улучшенными прочностными свойствами и повышенной способностью к остеоинтеграции.

**Практическая значимость.** Результаты исследований могут быть использованы для получения биопокровтий в имплантологии, травматологии, ортопедии, стоматологии, челюстно-лицевой хирургии.

**Реализация и апробация.** Основные положения работы были обсуждены и одобрены на Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Современные техника и технологии», VII Международной научно-практической конференции «Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине», Международной конференции Young Scientists Conference Kassel and Tomsk workshop «Understanding of Entrepreneurship as essential part of University study and research - Current situation and perspectives», XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени Л.П. Кулёва «Химия и химическая технология в XXI веке».

# **1 Материалы и покрытия, используемые в современной медицине**

## **1.1 Материалы, применяемые в имплантологии**

В современной медицине лечение костных травм осуществляется с помощью имплантатов, изготовленных из разрешенных для этих целей металлических материалов. Вследствие того, что имплантаты могут выдерживать значительные механические нагрузки, оказываемые на участок кости в процессе жизнедеятельности организма [1].

В процессе функционирования внутрикостные имплантаты подвергаются сложному интенсивному воздействию со стороны биологических тканей. Чтобы имплантат при этом выполнял заданные функции, его материал должен обладать определенными свойствами: биологическими, физико-химическими, механическими. Биологические свойства имплантационного материала оцениваются по следующим параметрам: биосовместимость, токсичность, коррозионную стойкость, канцерогенность.

Для изготовления имплантатов в настоящее время применяются биоинертные, биотолерантные и биоактивные материалы.

К биоинертным материалам относятся титан, тантал, цирконий, алюмооксидная керамика и сапфир. Их поверхность представляет собой по химическому составу керамику, основу которой составляют оксиды. Последние обеспечивают физико-химическую связь с костным матриксом, обладают выраженными остеокондуктивными свойствами, но не включаются в метаболические процессы окружающих тканей.

Биотолерантные материалы обеспечивают адсорбцию белков на свою поверхность, но не обладают остеокондуктивными свойствами. К ним относятся нержавеющая сталь, кобальто-хромовые сплавы и полиэтилен. Применение этих материалов резко ограничено из-за цитотоксичности некоторых химических элементов входящих в их состав и возможности канцерогенного воздействия на биологический субстрат.

Биоактивные материалы включаются в метаболизм костного матрикса и могут полностью или частично замещаться костной тканью в процессе её регенерации. К ним относятся гидроксиапатитная керамика, трикальций-фосфаты и стеклокерамика [2].

Для создания имплантатов с биоактивными свойствами, на поверхность металла или сплава различными методами наносят кальцийфосфатные (СаР) покрытия.

Для стоматологии, ортопедии и травматологии представляют интерес СаР покрытия, повышающие сцепление имплантатов с костной тканью, усиливающие их способность к остеоиндукции (способность материала вызывать остеогенез, цементагенез, рост пародонтальной связки) и остеокондукции (способность материала играть роль пассивного матрикса для новой кости).

Модифицирование поверхности путем формирования биосовместимых покрытий различной толщины является самым распространенным способом, используемым в развитых странах. Наиболее широко используемым материалом для формирования покрытий является гидроксиапатит – основная неорганическая составляющая костного матрикса. Такие покрытия не вызывают отрицательных реакций, хорошо переносятся организмом, высоко биосовместимы и хорошо интегрируются с костной тканью. Поэтому гидроксиапатит наиболее часто используется для изготовления покрытий медицинского назначения [3].

Методов для формирования тонкопленочных структур множество, наиболее используемые представлены в следующих разделах.

### **1.1.1 Биокерамика, биостекла**

Как было написано ранее, в имплантологии применяются различные виды современных материалов, как биоинертные, так и биоактивные. Одним из таких материалов является керамика [4].



Под классической керамикой подразумевают неорганический материал, получаемый из отформованных минеральных масс в процессе высокотемпературного обжига. В результате температурной обработки и спекания (1200-2500 °С) формируется камнеподобная поликристаллическая структура материала, и изделие приобретает необходимые физико-химические свойства.

Керамика, которую применяют в реконструктивной, пластической, восстановительной медицине, для протезирования зубов, суставов, клапанов сердца, в травматологии и ортопедии для лечения переломов и других заболеваний опорно-двигательной системы, называется биокерамикой. Наиболее часто в медицинском материаловедении используют кальцийфосфатную, циркониевую, корундовую керамику.

Керамика схожа с минеральной компонентой костной ткани как по химическому, так и фазовому составу [5]. Поэтому в большинстве случаев в клинической практике биокерамика применяется для восстановления скелетной системы, состоящей из костей, суставов и зубов, а также для наращивания как твердых, так и мягких тканей [6].

Биокерамика в большинстве случаев в клинической практике используется для замены частей сердечно-сосудистой системы, в частности сердечных клапанов. Стекла и стеклокерамика специального состава, содержащие радионуклиды, нашли применение при лечении опухолей.

Существуют различные виды технологии изготовления керамики. Выбор технологий зависит от требований к свойствам материала и микроструктуре. Для имплантатов, подвергающихся механической нагрузке, целесообразно использовать спеченную керамику, которая по сравнению с пористой керамикой обладает большей прочностью. Для спеченной керамики свойственны такие характеристики, как прочность при изгибе и растяжении, стойкость к трещинам. Плотную керамику также используют для создания подкожных устройств продолжительного амбулаторного брюшного диализа. Эти устройства служат для наблюдения за давлением и сахаром в крови, или за

внутренними тканями тела. Кроме того плотная керамика проявляет биосовместимые свойства с тканью кожи, намного лучше, чем силиконовая смола, которая широко используется для той же самой цели.

Наряду с плотно спеченной керамикой, используется пористая керамика с канальными порами. Такая керамика, например, может быть использована для заполнения костных дефектов верхней суставной части кости, либо в системе доставки лекарственных препаратов. Диаметр взаимопроникающих пор не менее 100-135 мкм. Поры обеспечивают доступ крови к контактными поверхностям, а также прорастание и фиксацию костной ткани. Поры меньшего диаметра способствуют повышению адсорбции протеинов и адгезии костеобразующих клеток. Для обеспечения двойного эффекта, желательно, чтобы пористая керамика имела как крупные, так и тонкие поры [4].

Однако имплантированная конструкция поврежденной костной ткани, изготовленная из биоактивного керамического материала, имеет свои ограничения. Биокерамика и биостекла имеют низкие показатели механической и усталостной прочности, и трещиностойкости, которые в 10-100 раз ниже, чем у естественной костной ткани [7].

К группе соединений кальция также относится волластонит.

Природный волластонит представляет собой минерал из класса силикатов, с химической формулой  $\text{CaSiO}_3$ . В состав волластонита входят двуокись кремния ( $\text{SiO}_2$ ) – 51,7 %; окись кальция ( $\text{CaO}$ ) – 48,3 %, иногда до 9% закиси железа. Минерал химически чистый, содержит незначительное количество примесей (оксиды марганца, железа и титана). Волластонит не растворяется в органических растворителях и в воде, но реагирует с соляной кислотой.

Волластонит образуется при контактовом и глубинном региональном метаморфизме известняков. Чаще всего встречается на контакте известняков с магматическими породами, где образует значительные скопления [8].

Природный волластонит обладает выраженным игольчатым габитусом кристаллов, что позволяет получить переплетенную армирующую сетку из кристаллов волластонита [9].

В последние годы интерес к волластониту особенно повысился, что связано с его необычными свойствами. Большие добавки этого сырья увеличивают прочность различных материалов примерно в 100 раз. Наполненное волластонитом стекло делается пуленепробиваемым, кафель с примесью этого минерала не бьется и требует меньше времени на обжиг. Это один из перспективных видов минерального сырья для изготовления электро- и теплоизоляторов с чрезвычайно низкими диэлектрическими потерями, специальной радиокерамики, облицовочных кирпичей. Он пригоден для производства и других медицинских изделий, в частности, медицинской керамики, стекла и посуды, деталей медтехники [10].

### **1.1.2 Фосфаты кальция**

Как известно, костная ткань человека состоит из различных фосфатов кальция, карбонатов кальция и других неорганических и органических соединений [11].

Фосфаты кальция содержатся в тканях и органах человека и составляют единую систему. Химический состав кальцийфосфатов представлен в таблице 1.1 [12].

Гидроксиапатит (ГА) представляет собой самый стабильный и нерастворимый фосфат кальция класса биологически активных материалов. ГА имеет структуру сходную с костной тканью, что позволяет использовать его в качестве материала в травматологии и ортопедии [13].

В свою очередь, по типу получения ГА бывает животного происхождения (полученный из костей крупного рогатого скота) и синтезированный в лабораториях [14, 15]. До настоящего времени наиболее распространенным было применение биологического гидроксиапатита. Однако

из-за ряда недостатков существует необходимость заменить его на химически чистый синтезированный гидроксиапатит, который обладает преимуществами в этических и медицинском аспектах [16].

Таблица 1.1 – Фосфаты кальция в биологических системах человека

Фосфаты кальция	Химическая формула	Отношение Ca/P	Распространение
Апатит	$(Ca,Z)_{10}(PO_4,Y)_6(OH,X)_2$	1,67	Кость, дентин, эмаль, кальцинирование мягкой ткани, мочевого камня, зубные и слюнные камни
Гидроксиапатит, ГА	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	1,67	Костная ткань
Октокальциевый фосфат, ОКФ	$Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$	1,33	Зубной и мочевого камни
Брушит, дигидратдикальций фосфат, ДЦКФ	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	1,00	Зубной камень, хондрокальциноз, кристаллурия, распад кости
Монетит, безводный дикальцийфосфат, ДКФ	$CaHPO_4$	1,00	Зубной камень, хондрокальциноз, кристаллурия, распад кости
Витлокит, трикальций фосфат ( $\beta$ -ТКФ, $\alpha$ -ТКФ)	$Ca_3(PO_4)_2 (Ca,Mg)_9(PO_4)_6$	1,50	Слюнные камни, кальцинирование мягких тканей, зубной кариес, артрический хрящ, зубной и мочевого камни
Аморфные фосфаты кальция, АФК	$(Ca,Mg)_m(PO_4,Y)_n$	-	Кальцинирование мягких тканей
Дигидратпирофосфат кальция, ДПК	$Ca_2P_2O_7 \cdot 2H_2O$	1,00	Псевдоподагрические отложения в синовиальных жидкостях
Пирофосфат кальция	$Ca_2P_2O_7$	1,00	-

В ГА стехиометрическое соотношение кальция к фосфору составляет  $Ca/P = 1,67$ , чем и объясняется высокая биосовместимость этого материала. [17].

Научные исследования показали, одним из весьма перспективных биоактивных материалов является фторгидроксиапатит (ФГАП). ФГАП получают замещением гидроксильной группы  $OH$  на ионы фтора, формула в общем виде выглядит так:  $Ca_{10}(PO_4)_6F_x(OH)_{2-x}$ . Можно предположить, что введение молекул фтора в состав кристаллов синтетического гидроксиапатита будет способствовать лучшему построению костной ткани, которая в

естественных условиях содержит большее количество фтора, чем в стандартах [18].

### **1.1.3 Металлы и металлические сплавы**

#### **1.1.3.1 Титан и его сплавы**

В различных отраслях медицины широко используются металлические имплантаты различного назначения. Но в тоже время большинство из них не удовлетворяют биологическим и механическим свойствам, позволяющим быть биосовместимыми. Это также доказывается значительным количеством неэффективных результатов имплантации, включающих отторжение имплантатов [19, 20].

Следовательно, кроме того, что материал имплантата должен быть прочным и одновременно пластичным, он должен быть биологически совместимым с живым организмом.

В настоящее время требованиям, которые современная медицина предъявляет к материалам имплантатов, более всего соответствуют титан и некоторые его сплавы [21].

В середине прошлого столетия швейцарским профессором-терапевтом П.И. Бренемарком в ходе эксперимента было обнаружено явление врастания титановой конструкции в живую костную ткань. Это явление получило название остеоинтеграция. Доказательства биологической совместимости вживленных имплантатов, полученных профессором, позволили расширить область их применения в качестве зубных имплантатов в стоматологии [22].

Проводилось множество экспериментов, доказывающих высокую биосовместимость титана с живым организмом. Однако было выявлено, чистый титан имеет низкие механические свойства по сравнению с легированными титановыми сплавами. Проблема повышения механической прочности была решена за счет преобразования титана ультрамелкозернистое или наноструктурное состояние методами интенсивной пластической деформации.

Это позволило повысить его механические свойства до уровня среднелегированных титановых сплавов [23].

Титановые по сравнению с другими сплавами имеют большее преимущество. Включая высокие механические характеристики, сплавы титана обладают биосовместимостью и устойчивы к коррозионному воздействию биологических жидкостей организма.

Титановые сплавы антиаллергенны. Область их применения в медицине весьма многообразна: клапаны и пластины сердца, зубные протезы, бедренные и коленные имплантаты. Благодаря высоким механическим свойствам, весьма популярен сплав титана, содержащий алюминий и ванадий. При активации сплавов, содержащих ванадий, происходит образование вакансий за счет растворения пентоксида  $V_2O_5$ . Однако ванадий и алюминий могут оказывать токсичное действие вследствие накопления в тканях организма и коррозионного действия биологических жидкостей.

В качестве легирующего элемента в титановых сплавах может использоваться ниобий. Он стабилизирует сплав, увеличивая пассивацию и стойкость к растворению при значениях водородного показателя от 3,5 до 9,0. Добавляя ниобий, тантал, палладий или цирконий в качестве легирующего компонента в титан, можно добиться широкой области значений pH [12].

Механические, износостойкие, антикоррозионные свойства титана обусловлены его микроструктурой. Метастабильные сплавы титана, предпочтительно  $(\alpha+\beta)$ -структуры, имеют более высокую пластичность, прочность и малоцикловую усталость. Добавляя в титан легирующие элементы, такие как ниобий, цирконий, молибден, тантал, можно снизить модуль упругости. Эти элементы не являются токсичными для титана [12].

### **1.1.3.2 Цирконий и сплавы циркония**

Наряду с титаном и титановыми сплавами перспективными считаются сплавы циркония легированного ниобием (Zr-Nb).

Цирконий и его сплавы, как титан и титановые сплавы, обладают высокой коррозионной стойкостью, прочностью и значительно большей биоинертностью [24, 25].

При сравнительной оценке сплавов титана и циркония обращает на себя внимание количество содержания ванадия, алюминия и железа. Как видно из таблицы 1.2, содержание этих элементов в титановых сплавах определяется десятными долями процента, а в сплавах циркония КТЦ-100 ванадий и ниобий отсутствует, а примесь алюминия ничтожно мала и определяется тысячными долями процента. То есть содержание всех рассмотренных элементов в циркониевом сплаве на 2 порядка ниже. Исключение составляет не токсичный ниобий, введенный в сплав Э-125, для улучшения прочностных характеристик. Проведенные токсикологические испытания установили инертное поведение этого сплава в тканях организма [2].

Известен широко используемый сплав на основе циркония – Э110, содержащий 1,0 мас.% ниобия. Состав %(мас.): Zr 96,54%, Nb 1,01, Si 0,48, Mo 0,32, W 0,1, Fe 0,29, Ti 0,88 [26]. Массовое содержание кислорода, присутствующего в сплаве Э110 в виде нежелательной примеси, не превышает 0,05 мас.% и связано с его присутствием в исходных шихтовых компонентах [27]. Этот выбор в значительной степени определен тем, что ниобий образует с цирконием только твердые растворы, что обеспечивает сплавам высокую пластичность. Из всех элементов, улучшающих коррозионную стойкость циркония (Sn, Fe, Cr и Nb), ниобий наиболее заметно упрочняет цирконий [28].

Сплавы циркония, в том числе и в ультрамелкозернистом состоянии, не содержат токсичных элементов, являются биологически совместимыми и обладают высокой коррозионной стойкостью. Например, оксид циркония широко применяется в качестве биокерамики, напыляемой на титановые имплантаты в стоматологии [22].

Специальные деформационные обработки, к которым относятся и методы интенсивной пластической деформации, позволяют получать заготовки и изделия со значительно более высокими механическими свойствами. Рост,

прежде всего механических свойств, при интенсивной пластической деформации обусловлен формированием в объеме материала наноструктурного или ультрамелкозернистого состояния. Вместе с тем закономерности формирования микроструктуры при различных температурно-деформационных режимах интенсивной пластической остаются для циркония и его сплавов недостаточно изучены. В связи с этим актуальными являются задачи, посвященные формированию в цирконии и его сплавах ультрамелкозернистого наноструктурного состояния с целью повышения прочностных и усталостных свойств и определению области практического применения циркония в медицине [29].

## **1.2 Методы нанесения кальцийфосфатных покрытий**

К настоящему времени разработано множество методов для формирования биосовместимых, биоактивных покрытий. В зависимости от целей исследований, свойства покрытий могут варьироваться в широком диапазоне. Для надежного закрепления имплантата необходимо изготовить достаточно сложные виды композиционных материалов, в состав которых будут входить металлический имплантат (упрочняющий элемент), костная ткань (матрица) и переходный слой между ними, оптимально разделяющий механическую нагрузку между его компонентами. Для реализации последнего требования поверхность имплантата должна иметь оптимальную макро-, микро- и наноструктуру и обладать свойствами биоактивности для создания прочного соединения с формирующейся костной тканью [30].

Основными технологическими методами формирования биосовместимых покрытий, являются магнетронное напыление, золь-гель метод [31], биомиметический метод, метод микродугового оксидирования и другие.



### 1.2.1 Золь-гель метод

Золь-гель технология – это технология материалов, включающая получение золя с последующим переводом его в гель. Использование мокрого геля дает возможность приготовить шликер без дополнительного введения связки, а также исключить стадию предварительной сушки геля [31].

Золь-гель является относительно недорогим методом, так как не требуются дорогостоящие оборудования, аппаратуры для фильтрации, промывки и сушки. Метод основан на том, что вначале готовят суспензию исходного материала покрытия, затем в ней обрабатывают металлическую поверхность, после чего подвергают спеканию при температуре кристаллизации вещества дисперсной фазы. В качестве дисперсионной среды можно использовать воду, дисперсной фазы – ГА. Таким образом можно получить плотное кальцийфосфатное покрытие толщиной 200-300 мкм [32].

В золь-гель технологии вещество (прекурсор) может образовывать полимолекулы, полисольватированные группы, мицеллы, из которых будут формироваться зародыши наночастиц золя. В качестве прекурсоров могут использоваться гидролизующиеся соединения (алкоксиды кремния  $\text{Si(OR)}_4$ , Al, Ti, Sn, Zr и др.), соли металлов (хлориды титана, оксохлориды ванадия) [31].

Для осуществления процесса гидролиза и поликонденсации (гидролитическая поликонденсация), в среду, где происходит реакция, вводят воду. Затем добавляют катализаторы для инициирования гидролиза и регулирования его скорости. Роль катализаторов могут выполнять кислоты или щелочи.

Золи можно модифицировать, добавляя различные добавки, которые придадут новые полезные свойства получаемым материалам и покрытиям. Добавками могут служить спирто- и водорастворимые соли и кислоты, органические соединения. Перед началом реакции соли, вводимые в реакционную смесь, растворяют в воде или органическом растворителе. В

результате поликонденсации молекул прекурсора образуется наночастицы размером в 1-100 нм.

По мере «старения» золя начинается процесс соединения частиц, который постепенно приводит к образованию трехмерной структуры (гигантского кластера) – геля, композиционного материала, представляющего собой взаимопроникающие твёрдую и жидкую фазы [33].

### 1.2.2 Электрохимический метод

В медицинском материаловедении существуют методы нанесения покрытий на металлы с использованием электролита. Одним из таких методов является электрохимический метод.

В электрохимическом методе нанесение покрытия проводят в стандартной ячейке с титановым катодом и платиновым анодом. Катод выполняет роль подложки, его потенциал равен 0,3-2 В. В качестве электролита может быть использован водный раствор  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  или  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  с молярным отношением Ca/P в растворе 1,67.

На первой стадии электрохимического метода происходят процессы диссоциации компонентов электролита с образованием ионов  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ . Образование гидроксид-иона увеличивает водородный показатель (pH) на катоде в прикатодной области до 6. Рост pH вызывает локальное пересыщение раствора относительно кальция и фосфора, что приводит к образованию на катоде ГА по реакции:



Для увеличения адгезионной прочности ГА-покрытия, подложку с покрытием подвергают термообработке в паре в течение 4 часов при 125 °С, затем в вакууме в течение 6 часов при температуре 425 °С.

Преимуществами данного метода являются:

- быстрая скорость осаждения;
- возможность нанесения покрытий на подложки сложной формы.

К недостаткам данного метода можно отнести:

- сложность контроля оптимальных параметров электролита (рН, температура, электродный потенциал и концентрация Са и Р в электролите);
- низкая адгезия покрытия к основе [34].

### **1.2.3 Биомиметический метод**

Для того чтобы получить кальцийфосфатные покрытия преимущественно применяются биомиметические методы, так как они наиболее приближены к естественному образованию покрытия. Раствор SBF (Simulated Body Fluid) – жидкость, которая моделирует межтканевые жидкости человеческого организма, в которой растворяют ГА. Именно из этой жидкости проводят осаждение биологически совместимых покрытий на металлическую подложку. Прежде чем поместить металлическую подложку в SBF раствор, ее необходимо предварительно обработать щёлочью (NaOH), которая содействует наиболее полному осаждению апатита из SBF раствора [35, 36]. Со степенью пересыщения SBF возрастает скорость формирования биомиметического слоя, толщина которого увеличивается во времени [4].

Данный метод стал благополучно применяться для нанесения покрытий на всевозможные полимеры, например, в виде волокон и тканей, которые делают возможным создание имплантируемых конструкций, таких, как матриксы для клеточных технологий регенерации костных тканей. Таким конструкциям можно придать свойства, которые близки к свойствам естественной ткани, например, низкий модуль упругости и высокое сопротивление разрушению.

### 1.2.4 Метод плазменного напыления

Метод плазменного напыления осуществляется следующим образом: между двумя электродами зажигается электрическая дуга постоянного тока, в то время как через эту дугу проходит поток газа, образуется плазма. Однако температура плазмы быстро падает. Температура внутри дуги достигает до 20000 К, тогда как на расстоянии 6 см от электродов, температуры составляют 2000-3000 К.

Метод плазменного напыления позволяет формировать на поверхности подложки различные пленки: порошок (металлический, керамический или полимерный) заполняется в газоноситель, затем подается в расплавленном или пластичном состоянии в плазму и направляется на поверхность подложки, образуя пленки исходного состава порошка.

Метод плазменного напыления успешно используется для нанесения КФ покрытий на имплантаты, вследствие его высокой скорости нанесения и способности покрывать большие площади. Выбирая оптимальное соотношение между размерами частиц, типом газоносителя, процессом охлаждения поверхности и скоростью плазмы, получают кальцийфосфатные (КФ) покрытия с желаемой фазой и степенью кристалличности.

К преимуществам плазменного напыления можно отнести:

- экономичность и распространенность;
- высокую скорость нанесения;
- способность наносить покрытия на большие площади;
- высокую коррозионную износостойкость.

Недостатками данного метода являются:

- сложность контроля фазового состава из-за высоких температур;
- низкая адгезия;
- возможность образования покрытий пористой структуры;
- воздействие высокой температуры струи плазмы на подложку (это вызывает окисление и охрупчивание);

- быстрое охлаждение приводит к получению аморфной фазы [33].

### 1.2.5 Метод ВЧ-магнетронного распыления

Магнетронное напыление представляет собой главную альтернативу технологиям испарения в случаях, когда требуется осаждение металлических пленок, например, в производстве микронных элементов. Данный метод обеспечивает лучшее сглаживание ступенек, чем методы испарения, и намного более пригоден для формирования слоев химических соединений и сплавов.

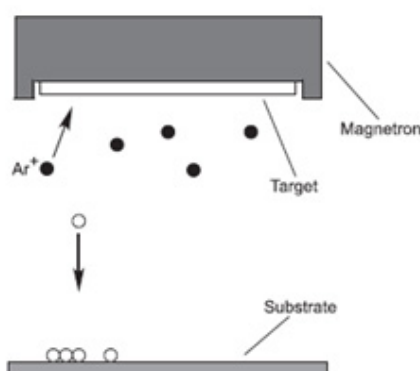


Рисунок 1.1 – Магнетронное напыление

Процесс магнетронного распыления (рисунок 1.1) происходит следующим образом: в вакуумную камеру напускается рабочий инертный газ, который превращается в плазму путем приложения высокого напряжения между двумя электродами магнетрона. Ионизация газа происходит непосредственно вблизи поверхности мишени, т.е. газоразрядная плазма удерживается вблизи мишени магнитным полем, создаваемым магнитами внутри магнетрона. Выбитые из мишени атомы оседают на всех поверхностях, с которыми сталкиваются, и формируют тонкую пленку [37].

Преимущества метода ВЧ-магнетронного распыления:

- предоставляет возможность сохранить химический состав исходного материала при нанесении покрытия на имплантат;
- позволяет варьировать как элементный состав покрытия путем изменения состава изначальной мишени для распыления, так и параметры напыления (мощность разряда, рабочий газ и др.);

- высокая адгезионная прочность покрытий [17].

### **1.3 Метод микродугового оксидирования**

Метод микродугового оксидирования (МДО) в водных растворах электролитов считается самым удобным и эффективным методом формирования кальцийфосфатных покрытий, обладающих хорошими физико-химическими свойствами на изделиях сложной формы, также именуемыми имплантатами. Данный метод также известен под названием микроплазменное или плазменно-электролитическое оксидирование [38].

Особенностью микродугового оксидирования является то, что оксидные слои, которые образуются с его помощью, растут в обе стороны относительно исходной поверхности объекта, подлежащего обработке, однако, скорость роста разная. К примеру, приращение толщины в 1 мкм соответствует модифицированию на глубину в 2 мкм. Таким образом, микродуговое оксидирование одновременно обладает чертами двух разных групп методов модифицирования: нанесения покрытий, или, другими словами, модифицирование с приращением толщины, и изменения состояния, структуры, свойств поверхности и приповерхностных слоев, что означает без приращения толщины. Положительными свойствами процесса микродугового оксидирования также выделяют его экологичность, и отсутствие тщательной подготовки поверхности в начале процесса и использование оборудования для формирования относительно толстых оксидных пленок [39].

#### **1.3.1 Теоретические основы метода МДО**

Технологический процесс МДО проводится в жидких электролитах, заливаемых в специальные электролитные ванны. Предельные размеры и площадь поверхности обрабатываемых деталей зависят от габаритов этих ванн и эффективности охлаждения в них электролита. Ванны изготавливают из

нержавеющей стали или, за исключением ванн с рубашками охлаждения, химически стойкого полимера, например винипласта или полипропилена. Ванны, изготовленные из нержавеющей стали, для улучшения дизайна могут иметь внешние полимерные накладки [40].

Перед началом оксидирования оксидируемая деталь погружается в такую ванну с электролитом. В свою очередь ванна снабжена системой охлаждения, так как в процессе оксидирования электролит нагревается. По одному выводу источника технологического тока на деталь подается рабочее напряжение. Второй вывод соединен с корпусом ванны, изготовленной (чаще всего) из нержавеющей стали. С пульта управления необходимо задать параметры и режим оксидирования, так же на нем осуществляется контроль за ходом процесса. Пульт управления и источник технологического тока могут быть выполнены в виде единого блока [39].

Процесс МДО условно можно разбить на несколько стадий, протекающих последовательно и/или параллельно:

- химическое взаимодействие материала основы и формирующегося покрытия с электролитом;
- электрохимические процессы, происходящие до и после зажигания электрического разряда на участках обрабатываемой поверхности, где разряда в данный момент нет (анодирование в водных растворах электролитов, электролиз);
- микродуговое оксидирование, включающее короткие начальные стадии люминесценции и искрения, а затем основной этап горения микродугового разряда;
- переход микродугового в дуговой разряд после формирования МДО-покрытия определенной толщины [39-41].

Согласно одной из теорий МДО, процесс начинается с образования пробоя. Авторами работы [42] выделяются три категории пробоев. Первая теория определяет, что появление микроразряда обуславливается пробоем оксидной барьерной плёнки в высоком электрическом поле (рисунок 1.2, а).

Как правило, пробой развивается на легирующих примесях и структурных изъянах (дефектах) поверхности. Для поддержания достаточно высокого электрического поля, первоначальным условием пробоя выступает увеличение поляризующего напряжения пропорциональный толщине плёнки [29].

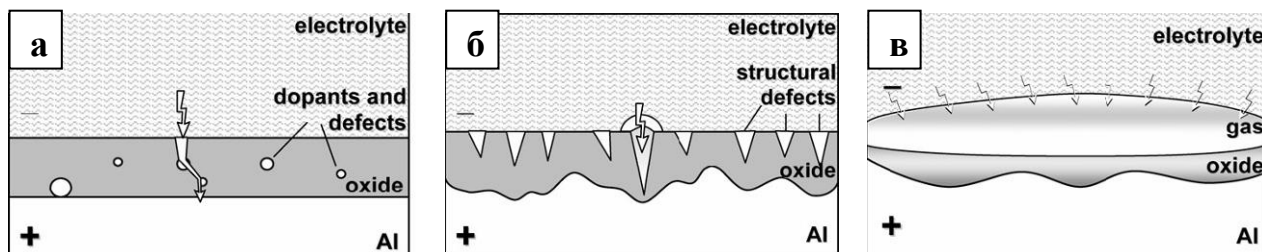


Рисунок 1.2 – Модели пробоя оксидной плёнки: на примесях и дефектах (а), в порах (б), по аналогии с тлеющим разрядом (в) [42]

В соответствии с другой теорией, в микропоре оксидной плёнки образуется газовый пузырек, внутри которого происходит микроразряд (рисунок 1.2, б). Предположительно, иницирующий пробой барьерного слоя на дне микропоры вызывает формирование газовой фазы в микропоре.

Помимо вышеперечисленных теорий, также существует альтернативная теория пробоя, в соответствии с которой развитие пробоя происходит схоже с развитием тлеющего разряда (рисунок 1.2, в). Если в процессе используется алюминиевый анод, то газовые пузыри будут играть роль паровой оболочки. Эти газовые пузыри сопровождают процесс анодирования, при этом, создается впечатление, что это отдельные микроразряды [29].

В целом МДО – сложный процесс электрохимического оксидирования в режиме электрического разряда, характеристики которого зависят как от внешних (состав и температура электролита; электрические параметры режима – напряжение, частота и форма импульсов, катодная и анодная плотности токов, токовое соотношение; длительность процесса), так и внутренних (состав сплава и его термообработка, шероховатость поверхности, пористость основы) факторов [43].



Основными преимуществами МДО являются:

- не нуждается в специальной предварительной подготовке поверхности (электрический разряд самостоятельно производит очистку обрабатываемой поверхности);
- электролиты неагрессивны и экологичны;
- высокая вероятность толстых (до 400 мкм) покрытий, не требующие применения сложного и экологически вредного холодильного оборудования;
- высокая микротвердость (до 2500 кг/мм<sup>2</sup>) и, означает, что покрытия износостойкие;
- сцепление покрытий с основой обладает высокой прочностью (на уровне прочностных свойств подложки);
- получаемые МДО-покрытия обладают низкой (до 2-3 %) пористостью.

### **1.3.2 Режимы и параметры процесса МДО, их влияние на свойства покрытий**

Воздействие внешних и внутренних факторов на формирование и свойства оксидного слоя при МДО позволяет прийти к выводу, что решающее влияние оказывают материал обрабатываемой поверхности, состав электролита, электрические и временные параметры процесса МДО.

Управление внутренними и внешними факторами при микродуговом оксидировании дает возможность получать МДО-модифицированные поверхности специального назначения – износостойкие, коррозионно-защитные, электроизоляционные, теплостойкие и др. либо с определенным сочетанием указанных свойств. Иными словами, материалы, подвергнутые воздействию МДО, с полным на то основанием можно охарактеризовать как многофункциональные.

По роду тока режимы МДО можно классифицировать на постоянный, переменный, и их наложение. По полярности приложенного напряжения бывают анодный, катодный, анодно-катодный режимы и «циклирование»

(циклическое изменение полярности режимов с участием бестоковой паузы) [39]). По изменению электрических параметров выделяют гальваностатический, гальванодинамический, потенциостатический, потенциодинамический, режим постоянной мощности, режим падающей мощности и т. д. По характеру разряда делят на дуговой электрофорез, искровой, микродуговой, дуговой режимы [39].

Эти режимы определяются выходными параметрами технологических источников тока для МДО, влияющими на начало и окончание микродугового разряда.

### **1.3.3 Классификация составов электролитов. Влияние состава электролита на свойства покрытий**

Наряду с материалом подложки, режимом и временем обработки, одним из определяющим фактором процесса МДО является состав электролитов, влияющий на состав, свойства и структуру МДО-покрытий.

Электролиты МДО условно делят на 2 группы. Первая группа – электролиты, не содержащие растворы серной кислоты или щелочи, т.е. элементы, способные образовывать нерастворимые оксиды. Ко второй группе относятся электролиты, способные образовываться нерастворимые оксиды. Такие электролиты дают прирост размеров основы после образования оксидного слоя, т.к. эти оксиды входят в состав покрытия.

По кислотному показателю выделяют:

- кислые электролиты, например, на основе серной или фосфорной кислот;
- щелочные электролиты, например, на основе едкого калия или гидролизующихся солей ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{NaAlO}_2$  и т.д.);
- нейтральные электролиты, на основе солей, например  $\text{NaCl}$ .

По количеству компонентов в составе электролита различают однокомпонентные (силикатные), двухкомпонентные (силикатно-щелочные, т.е. силикатные с добавкой щелочей), трехкомпонентные (алюминат,

гексаметафосфат и щелочь) и многокомпонентные (гексаметафосфат, алюминат, щелочь и комплексную соль) [44].

Оптимизацию составов электролитов для МДО проводят, руководствуясь, во-первых, составом покрываемого вентильного сплава, а во-вторых, назначением покрытия, т. е. от того, какие его характеристики требуются в первую очередь – износостойкость, коррозионно-защитная способность, теплостойкость, электроизоляционные свойства и др. или сочетание каких-либо свойств.

Одним из критериев подбора соотношения компонентов электролита может служить минимизация времени зажигания микродугового разряда при определенной плотности тока. Зажигание разряда является очень важным моментом при МДО, так как параллельно с образованием барьерной анодной оксидной пленки идет ее растворение и выделение на поверхности оксидируемого металла гидратированных продуктов его электрохимического растворения, которые могут препятствовать зажиганию разряда или оставлять наследственные дефекты в МДО-покрытии. При наличии нескольких оптимальных, с точки зрения минимизации времени зажигания, областей выбор определяется требуемыми свойствами покрытия.

#### **1.4 Тенденции развития метода МДО в области получения биопокрытий медицинского назначения**

Метод микродугового оксидирования уже хорошо зарекомендовал себя в качестве способа упрочнения металлов вентильной группы, таких как Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Al, Mn. К примеру, с помощью этой технологии можно получать на поверхности деталей из металлов и сплавов покрытия, характеризующиеся высокими механическими свойствами. Это связано с тем, что во время процесса МДО на поверхности детали, под воздействием микродуговых разрядов, формируется оксидный слой, который защищает поверхность материала [43].

МДО имеет широчайшие перспективы и в медицине. Например, как способ получения биосовместимых покрытий на имплантатах и медицинских инструментах [45].

Развитие МДО, как метода получения биопокрытий на титане и его сплавах, началось в 90-х годах. Это направление одними из первых начали развивать томские ученые из ТПУ, ЗАО «Биотехника», ИФПМ. В [46-47] был предложен способ микродугового формирования покрытий на титане и его сплавах из электролитов, представляющих собой 5-20 % растворы фосфорной кислоты с добавлением суспензии ГА дисперсностью менее 100 мкм. Предлагалось применять данные методы для создания покрытий на изделиях, используемых в ортопедии и травматологии. В работе [48] с целью развития предложенного способа, проанализирован комбинированный метод, который состоит из двух этапов: первый – микродуговое оксидирование титана в предложенном электролите, второй – окунать изделия с оксидированной поверхностью в биологическое стекло с добавлением ГА, затем сушка и отжиг данного изделия при температуре до 800 °С [29].

В данном направлении также работали Мамаев А.И. и его соавторы. В их работе электролиты, используемые для получения биопокрытий, являются сложной смесью соединений боратов, фторидов и гидрофосфатов щелочных металлов. К этой смеси добавлялись дисперсные фазы ГА или ортофосфат кальция в количестве не более 20 г/л. Остальные электролиты включали гидроксиды или гидрокарбонаты щелочных металлов, добавляя до 20 г/л ГА или ортофосфата кальция. Авторы продемонстрировали, что применение карбонатных электролитов приводит к формированию биокерамического покрытия с пористостью 20-25 % и размером пор в интервале 0,1-2 мкм. Пористость покрытий, сформированных в фосфатных электролитах, колеблется от 1 до 18 %, размер пор 0,1-1 мкм [29].

Коллектив ИФПМ СО РАН [49] предложил способ образования КФ биопокрытий на титане и его сплавах, путем МДО в электролитах на основе 15-20 % раствора ортофосфорной кислоты с добавлением ГА и карбоната кальция.

Показано, что использование такого электролита позволяет сформировать КФ покрытия на титане, имеющие квазиаморфную структуру, шероховатость в интервале 2-5 мкм адгезионную прочность покрытия к подложке 20-25 МПа, соотношение Ca/P до 0,7 [50].

В ИНХ СО РАН (г. Новосибирск) была разработана новая методика нанесения биопокровов на титан и его сплавы методом МДО [51]. Специалистами было предложено использовать электролиты, являющие собой истинные растворы, и которые содержат комплексные растворимые соединения кальция, а также полифосфаты щелочных металлов вместо тех электролитов, в составе которых есть ГА. Применение таких электролитов может обеспечить стабильное формирование  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  в покрытии и повышает соотношение Ca/P до 1,1-1,6.

Специалистами ИХ ДВО РАН (г. Владивосток) показана возможность формировать поверхностные слои, которые содержат ГА, на поверхности титана. Были предложены ацетат кальция  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , цитрат кальция  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в роли компонентов электролита. Таким образом, данный состав электролитов предоставляет возможность получить  $\beta$ -трикальцийфосфат и ГА в составе покрытия фосфата кальция. Также существует вероятность увеличения биологической активности и остеоиндуктивных свойств поверхностного слоя, благодаря формированию фосфата кальция в покрытии [29].

Авторы из БелГУ в г. Белгород вычислили способ получения электролита, который содержит мелкодисперсный коллоидный высокочистый гидроксиапатит, вероятность использования которого для нанесения медицинских биоактивных покрытий на имплантаты, применяемые в протезировании и ортопедии, очень высока [29].

## 2 Объекты и методы исследования

В качестве материала для исследования использовали образцы из титана и сплава Zr-1%Nb (Zr-1Nb), которые нарезали в виде пластин размером  $10 \times 10 \times 1$  мм<sup>3</sup>. Подготовку поверхности образцов производили механическим путём: шлифовкой абразивом SiC на бумажной основе зернистостью 500 ( $Ra_1 = 0,6-0,8$  мкм)

Морфологию поверхности кальцийфосфатных покрытий исследовали на электронном микроскопе (LEO EVO 50 с приставкой для энергодисперсионного анализа, ЦКП ИФПМ СО РАН «Нанотех» (г. Томск) и SEM 515 (Phillips) методами растровой электронной микроскопии (РЭМ). Шероховатость покрытий измеряли с помощью профилометра по параметру  $Ra$ , который определялся как средний результат шероховатости в пределах нескольких длин участков измерений на профилометре-296 (ИФПМ СО РАН, г. Томск). Фазовый состав покрытия определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием  $CoK_{\alpha}$ -излучения (дифрактометр ДРОН-07, ЦКП ИФПМ СО РАН «Нанотех», г. Томск) и  $CuK_{\alpha}$ -излучения (дифрактометр Brucker D8 Advance, Германия). Рентгеновская съёмка происходила с фокусировкой по Бреггу-Брентано. Для идентификации кристаллических фаз использовали стандартную картотеку Win PDF. Электронно-микроскопические исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре определяли фазовый состав покрытия. Размеры структурных элементов (поры и сфера) измеряли методом секущих. Для характеристики изменения структуры КФ покрытий в зависимости от параметров процесса МДО определяли кажущуюся плотность покрытий. Массу покрытий измеряли путём взвешивания образцов на электронных весах HL400EX до и после нанесения покрытий и последующего определения разности полученных масс. Толщину покрытий измеряли с помощью микрометра МК-25. Анализ адгезионных свойств

покрытий был выполнен с помощью метода нормального отрыва на разрывной машине Instron-1185.

## 2.1 Получение кальцийфосфатных покрытий методом МДО

Для получения кальцийфосфатных покрытий методом МДО используют различные установки, конструкция которых, как правило, едина: источник питания, электролитическая ванна с системой охлаждения и электроды.

В Институте физики прочности и материаловедения СО РАН была разработана и изготовлена опытно-промышленная установка для МДО MicroArc-3.0 (ООО «ТИЭМ», Россия). Данная установка позволяет наносить кальцийфосфатные покрытия на медицинские имплантаты, варьируя режимы нанесения покрытий в широких пределах и, тем самым, выполнять исследовательские работы. Контролируя параметры МДО, установка позволяет за один цикл наносить покрытия одновременно на серию изделий (общей площадью более 200 см<sup>2</sup>) благодаря высокой мощности.

MicroArc-3.0 состоит из импульсного источника питания, компьютера для управления процессом, гальванической охлаждаемой ванны и комплекта электродов (рисунок 2.1).



Рисунок 2.1 – Установка MicroArc-3.0 для нанесения покрытий методом МДО: а – общий вид, б – гальваническая ванна

Импульсный источник питания позволяет варьировать электрофизические параметры в широком диапазоне, обеспечивает стабилизацию по напряжению и току, а также позволяет программно задавать скорость роста напряжения, тока и плотности тока, положительных и отрицательных импульсов по линейному закону.

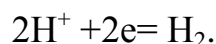
Основные параметры импульсного источника: выходное напряжение положительной и отрицательной полярности – 50-700 В, дискретность задания выходного напряжения – не более 10-В, максимальный выходной ток – 800 А, частота следования импульса – 50-150 Гц, дискретность задания-частоты – не более 10 Гц, длительность-импульсов – 0,5-250 мкс, дискретность задания длительности импульсов не более 10 мкс.

Электролитическая ванна оснащена устройствами для перемешивания электролита и для измерения температуры электролита.

При процессе МДО в титановую ванну-катод с электролитом погружаются металлические образцы (изделия), закрепленные на подвесе-аноде. На изделия подается высокое импульсное напряжение, под действием которого на поверхности образцов возникают локальные микроплазменные разряды, в области которых синтезируется покрытие [29].

Процесс образования покрытия в растворах электролитов при МДО происходит в несколько последовательных стадий. Схема которых представлена на рисунке 2.2 [52].

На катоде (титановая ванна) выделяется водород:





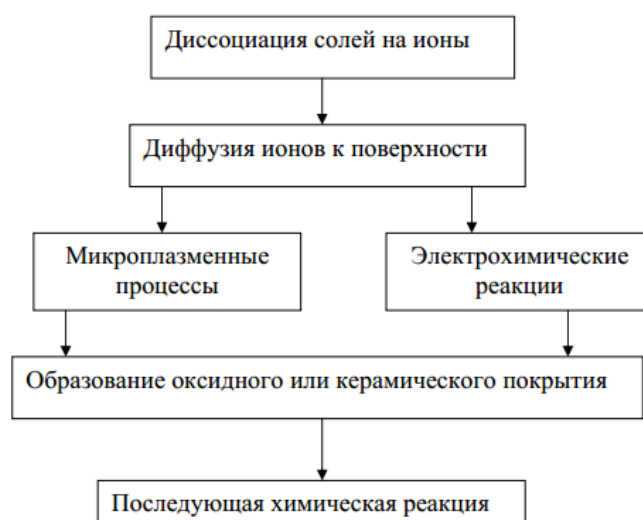
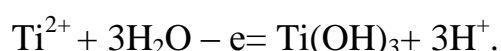
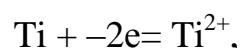


Рисунок 2.2 – Схема микроплазменного процесса

Под действие микродугового разряда на поверхности анода (образца) образуется газовая полость большого давления и высокой температуры, состоящая из ионов кислорода, диффундирующих вглубь металла. В газовой полости образуется пузырь, который лопается когда напряженность электрического поля в газовой полости больше, чем за его пределами. После чего часть ионов металла, реагируя с электролитом гидролизуется. Рассмотрим на примере титанового образца:



Остальная часть находится в растворе в виде ионов. Т.к. гидрооксид образца, в нашем случае титана, имеет меньшую проводимость, то следующий микроразряд возникает рядом по той же схеме. Схема, иллюстрирующая плазменную модель анодирования, изображена на рисунке 2.3 [29].

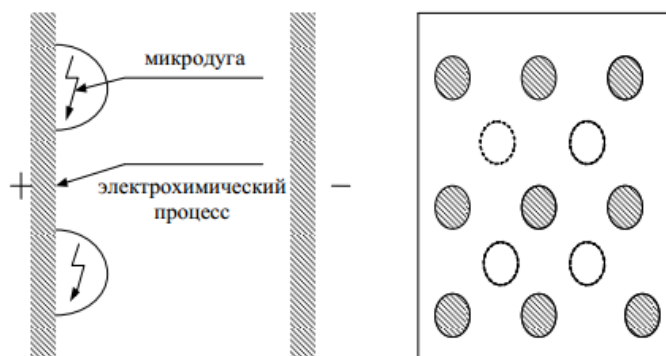
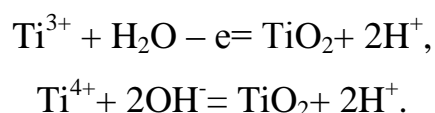


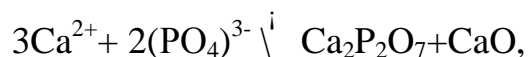
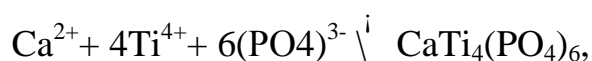
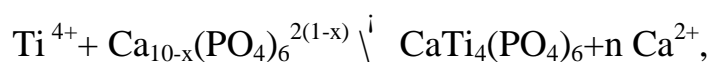
Рисунок 2.3 – Схема плазменной модели анодирования

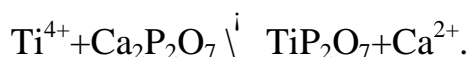
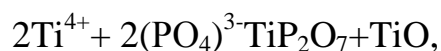
Далее под воздействием температуры происходят следующие реакции:



То есть происходит образование тонкой анодной пленки, что приводит к формированию подслоя оксида титана.

В формировании следующего кальцийфосфатного слоя на поверхность анода поступают частицы порошка гидроксиапатита или продуктов реакции (дикальцийфосфат и монокальцийфосфат или их безводные формы). При формировании покрытия в микродуговом разряде возможно множество электрохимических реакций, ниже приведены лишь некоторые из них [29]:





Подобные реакции будут идти при использовании в качестве анода сплава циркония, легированного ниобием.

## **2.2 Определение физико-механических свойств покрытий: кажущейся плотности, адгезионной прочности, шероховатости**

Состояние поверхностного слоя характеризуется наличием шероховатости и рельефа (который образуется в результате различных причин и имеет различное функциональное значение) [53].

Многочисленные исследования установили, что поверхность внутрикостных имплантатов должна быть шероховатой или микропористой [54]. Шероховатость создает сцепление между костной тканью и имплантатом, предотвращая отторжение. Исследования показали, что имплантаты с шероховатой поверхностью лучше соединяется с костью и меньше подвержены вредному влиянию действующих на них сил [55].

При определении шероховатости, ее рассматривают в пределах ограниченного участка, длина которого называется базовой длиной  $L$ .

Для нормирования и количественной оценки поверхностей [56] установлено шесть основных параметров шероховатости: три высотных ( $Ra$ ,  $Rz$ ,  $Rmax$ ), два шаговых ( $Sm$ ,  $S$ ) и параметр относительной опорной длины профиля ( $tp$ ).

Параметры  $Ra$ ,  $Rz$  представляют собой среднюю высоту неровностей профиля ( $Ra$  – всех неровностей;  $Rz$  – наибольших неровностей), параметр  $Rmax$  – полную высоту профиля.

Рассмотрим подробнее параметр  $Ra$ .  $Ra$  – широко признанный и наиболее часто используемый в различных странах параметр шероховатости.

Обычно определяется как средний результат в пределах нескольких длин участков измерения «L» (рисунок 2.4) [55].

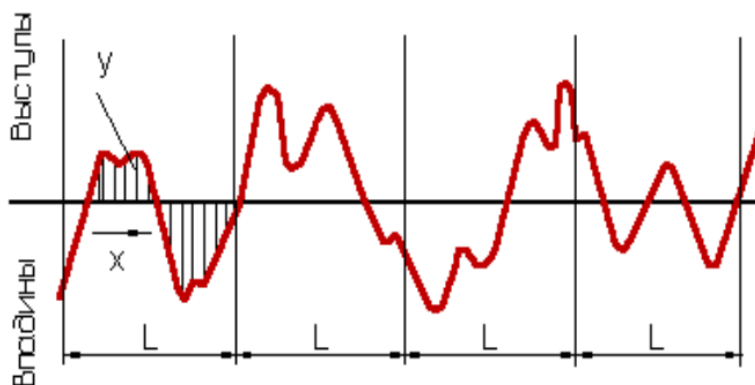


Рисунок 2.4 – Участок измерения  $R_a$  [55]

Для определения состояния поверхностного слоя исследуемого материала проводят морфологические исследования щуповыми приборами.

Щуповые приборы, функционирующие по методу ошупывания поверхности посредством алмазной иглы, получили широкое распространение для определения параметров шероховатости поверхности контактным методом. Ось иглы устанавливают по нормали к поверхности. Во время движения ошупывающей головки по исследуемой поверхности, игла колеблется относительно головки соответственно профилю, по которому движется игла, спускаясь во впадины и поднимаясь на выступы изучаемой поверхности. С помощью электромеханического преобразователя механические колебания иглы преобразуются в электрические. Полезный сигнал, снятый с преобразователя, усиливают, измеряют параметры данного сигнала, которые характеризуют неровности испытываемой поверхности (профилометрирование), или же фиксируют параметры профиля поверхности в заблаговременно выбранных горизонтальном и вертикальном масштабах (профилографирование).

Профилометры – это щуповые электромеханические приборы, которые предназначены для измерений параметров шероховатости изучаемой

поверхности, а приборы, похожие на профилометры, но предназначенные для записи неровностей поверхности, называют профилографами. Эти измерительные приборы предоставляют возможность не только записывать профиль поверхности, но также измерять параметры шероховатости. Для измерения параметров шероховатости исследуемой поверхности посредством щуповых приборов применяются различные электромеханические преобразователи, такие как индуктивные, индукционные, электронные и пьезоэлектрические преобразователи механических колебаний иглы в электрические сигналы.

Существуют разные модели профилографов, например модели 201, 250, 252, 170311, профилометры модели 130, 253, 280, 296, 170621, 170622 [57]. Внешний вид профилометра-296 представлен на рисунке 2.5.

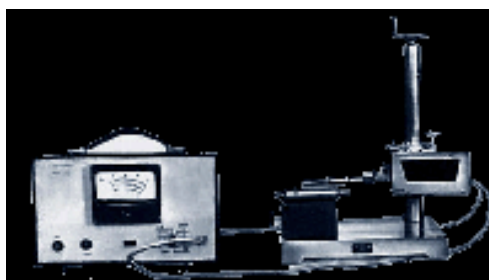


Рисунок 2.5 – Профилометр-296

После снятия профиля поверхности, определяем класс шероховатости (таблица 2.1).

Для характеристики изменения структуры покрытий определяют кажущуюся плотность покрытий. Кажущаяся плотность – это масса единицы объема материала, включая и объем закрытых пор. Чем ниже кажущаяся плотность, тем больше пористость материала.

Таблица 2.1 – Параметры шероховатости по [56]

Классы шероховатости поверхности	Разряды	Параметры шероховатости, мкм		Базовая длина l, мм
		Ra	Rz	
1	-		От 320 до 160	8,0
2	-		От 160 до 80	
3	-		От 80 до 40	
4	-		От 40 до 20	2,5
5	-		От 20 до 10	
6	a	От 2,5 до 2,0	-	0,8
	б	2,0 1,6	-	
	в	1,6 1,25	-	
7	a	От 1,25 до 1,0	-	
	б	1,00 0,80	-	
	в	0,80 0,63	-	
8	a	От 0,63 до 0,50	-	
	б	0,50 0,40	-	
	в	0,40 0,32	-	
9	a	От 0,32 до 0,25	-	0,25
	б	0,25 0,20	-	
	в	0,20 0,16	-	
10	a	От 0,16 до 0,125	-	
	б	0,125 0,100	-	
	в	0,100 0,080	-	
11	a	От 0,08 до 0,063	-	
	б	0,063 0,050	-	
	в	0,050 0,040	-	
12	a	От 0,040 до 0,032	-	
	б	0,032 0,025	-	
	в	0,025 0,020	-	
13	a		От 0,100 до 0,080	0,08
	б	-	0,080 0,063	
	в		0,063 0,050	
14	a		От 0,050 до 0,040	
	б	-	0,040 0,032	
	в		0,032 0,025	

Одним из методов оценки адгезии (сцепления) покрытия к подложке является метод нормального отрыва.

Метод нормального отрыва осуществляется на разрывной машине со скоростью смещения захвата 0,1 мм/мин (при комнатной температуре). Усилие нормального отрыва фиксируется самописцем разрывной машины. Максимальная нагрузка при которой идет испытание для образцов с кальцийфосфатными покрытиями 500 кгс.

При методе нормального отрыва, к исследуемому образцу с двух сторон приклеивают цилиндры с помощью специального эпоксидного клея. Далее образец, с приклеенными к нему цилиндрами, с двух сторон цилиндров помещают в специальные держатели, которые зажимаются в захваты разрывной машины. Испытание длится до отрыва покрытия от основы. Показания, при котором произошел отрыв покрытия от основы, снимается на самописце разрывной машины [58].

### 2.3 Исследования морфологии поверхности покрытий методом РЭМ

Морфологию поверхности покрытий исследуют на электронном микроскопе методом растровой электронной микроскопии (РЭМ).



Рисунок 2.6 – Эффекты взаимодействия электронного луча с объектом

Принцип РЭМ заключается в сканировании участка исследуемого образца узкосфокусированным электронным пучком (зондом) и детектировании возникающих при этом сигналов. Как показано на рисунке 2.6, в результате взаимодействия электронов с образцом (веществом) генерируются различные сигналы. Основными из них являются поток электронов: отраженных, вторичных, Оже-электронов, поглощенных, прошедших через образец, а также катодолуминесцентного и рентгеновского излучений.

Для получения изображения поверхности образца используются вторичные, отраженные и поглощённые электроны. Остальные излучения применяются в РЭМ как дополнительные источники информации.

Растровый электронный микроскоп является вакуумным прибором, так как при нормальном атмосферном давлении электронный пучок сильно рассеивается и поглощается, что делает невозможным его фокусировку. Поэтому рабочий вакуум в камере микроскопа должен быть  $10^{-3}$  Па или лучше. Схема основных узлов растрового микроскопа приведена на рисунке 2.7.

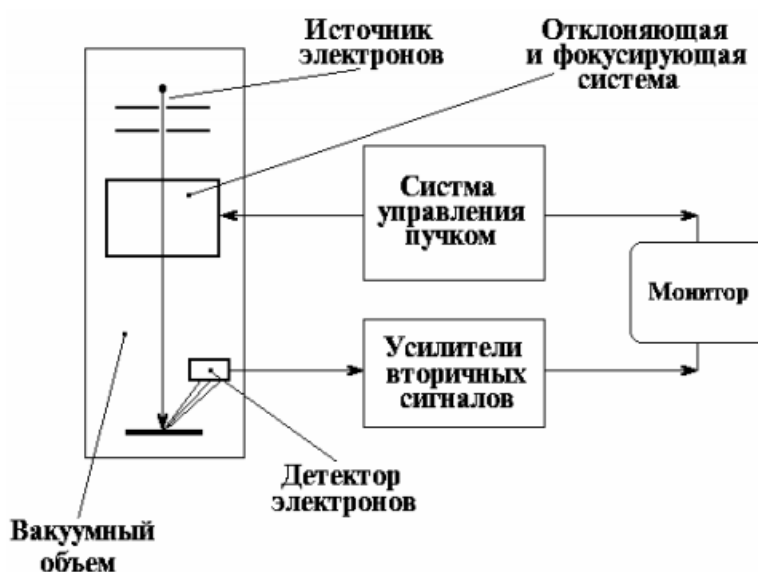


Рисунок 2.7 – Принципиальная схема растрового электронного микроскопа

Основой растрового электронного микроскопа является оптическая колонна, которая состоит из источника электронов (термоэмиссионного или автоэмиссионного), системы ускорения, блока конденсорных линз (в современных микроскопах применяют одну магнитную линзу), отклоняющей системы, объективной (зондоформирующей) линзы, столика управления образцом (допускает перемещение по всем трем осям), детектора вторичных электронов.

Изображение в РЭМ формируется в результате синхронной развертки электронного луча в электронно-лучевой трубке (мониторе) и перемещения луча первичных электронов по поверхности образца. Электронный луч



последовательно проходит выбранный участок поверхности, а эмитируемые и рассеянные от поверхности электроны попадают в коллектор электронов. В результате взаимодействия эмитированных электронов с материалом сцинтиллятора образуются световые вспышки, которые с помощью фотоэлектронного умножителя преобразуются в электрический сигнал. Этот сигнал усиливается предусилителем, видеоконтрольным устройством и поступает на вход управления яркостью электронно-лучевой трубки. В результате изменения яркости поверхности экрана трубки формируется изображение сканируемой поверхности образца (материала) [59-62].

После завершения измерений производится обработка полученных результатов.

## **2.4 Исследование элементного состава покрытий методом энергодисперсионного микроанализа**

Для поведения элементного анализа твердого тела, применяется энергодисперсионный микроанализ. Метод энергодисперсионной спектроскопии может использоваться при исследовании объектов в растровом электронном микроскопе. То есть энергодисперсионный спектрометр (ЭДС) является аналитической приставкой растрового электронного микроскопа.

Энергодисперсионный спектрометр состоит из детектора, блока питания, системного блока ЭВМ, монитора и модуля согласования с РЭМ. В общем виде принцип детектирования представлен на рисунке 2.8.

Принцип работы ЭДС следующий. Пучок первичных электронов попадает на исследуемый объект. Возникает характеристическое рентгеновское излучения, которое через окно (1) попадает на кремнелитиевый или кремнедрейфовый детектор (2). При поглощении каждого фотона в детекторе образуется фотоэлектрон, который большую часть своей энергии расходует на образование электронно-дырочных пар. Т.е. в свою очередь разделяются при приложении напряжения смещения (3). Формируется импульсный заряд,

амплитуда которого пропорциональна энергии входящего рентгеновского кванта. Далее сигнал усиливается (5, 6) и поступает в многоканальный анализатор (8), где происходит разделение импульсов по амплитуде, т.е. фактически по энергиям рентгеновских квантов. Это распределение воспроизводится на экране монитора (11) [61].

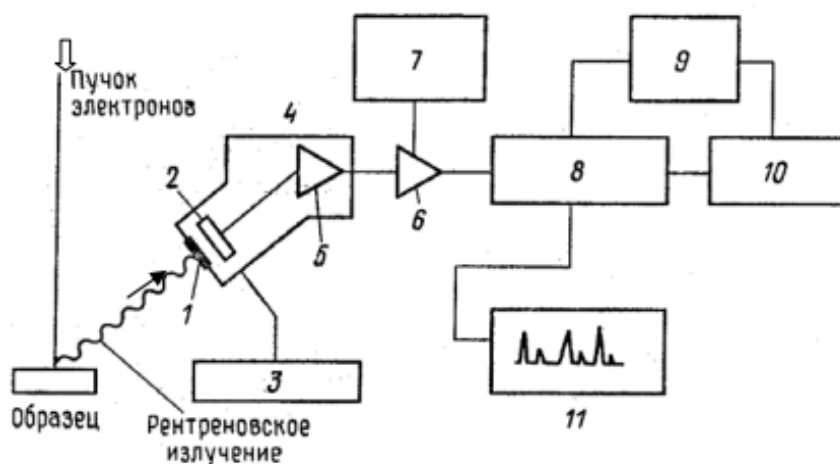


Рисунок 2.8 –Схема рентгеновского спектрометра по энергиям: 1 – окно спектрометра, 2 – детектор, 3 – источник напряжения смещения, 4 – вакуумная камера, 5 – предусилитель, 6 – усилитель сигнала, 7 – схема подавления наложения импульсов, 8 – многоканальный анализатор, 9 – модуль согласования с РЭМ, 10 – системный блок ЭВМ, 11 – монитор

Система энергодисперсионного микроанализа поставляется со встроенной базой данных, в которой записаны готовые данные об эталонах для всех элементов (концентрации и интенсивности, отнесенные к интенсивности кобальта при стандартных условиях анализа). Это позволяет выполнять количественный микроанализ в широком диапазоне условий – геометрии, ускоряющих напряжений, токов зонда – не используя собственный набор стандартов, а лишь периодически проводя количественную оптимизацию по одному выбранному элементу (например, кремнию, кобальту, меди и др.) [63].

## 2.5 Определение фазового состава покрытий методом РФА

Фазовый состав биопокрытия определяется рентгенофазовым анализом (РФА) [64]. В основу РФА положено явление дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке. Для выполнения качественного и количественного фазового анализа используется современная рентгеновская аппаратура – рентгеновские дифрактометры, что позволяет проводить анализ быстро и с большой точностью.

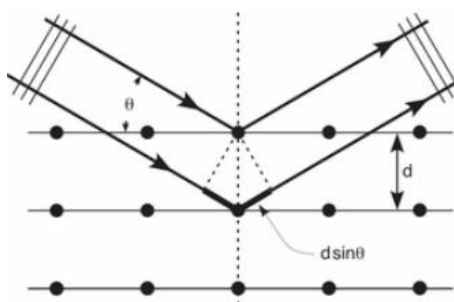


Рисунок 2.9 – Схема падения ( $\theta$ ) и отражения рентгеновского луча

В данном случае под дифракцией понимается явление сильного рассеяния волн на периодической решётке рассеивателя при определенных углах падения и длинах волн. Простейший случай такого явления возникает при рассеянии света на дифракционной решётке. Аналогичное явление наблюдается при рассеянии рентгеновского излучения, используемого в рентгенофазовом анализе, в котором в качестве рассеивателя выступает кристаллическая решетка фазы. При этом интенсивные пики рассеяния наблюдаются тогда, как выполняется условия Вульфа-Брэгга (рисунок 2.9):

$$2d \cdot \sin 2\theta = n\lambda, \quad (2.1)$$

где  $d$  – расстояние между соседними кристаллографическими плоскостями, м;

$\theta$  – угол, под которым наблюдается дифракция, град.;

$n$  – порядок дифракции;

$\lambda$  – длина волны монохроматических рентгеновских лучей, падающих на кристалл, м [65].

## **2.6 Исследование структуры покрытий методом ПЭМ**

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) является одним из мощных и универсальных методов для исследования атомной структуры и морфологии нано- и микрообъектов [66]. ПЭМ применяется для характеристики структуры материала, как в объеме образца, так и в его приповерхностной области [67].

Методика ПЭМ предполагает изучение тонких образцов с помощью пучка электронов, проходящих сквозь них и взаимодействующих с ними. Электроны, прошедшие сквозь образец, фокусируются на устройстве формирования изображения: флюоресцентном экране, фотопластинке или сенсоре ПЗС-камеры.

Благодаря меньшей, чем у света длине волны электронов ПЭМ позволяет изучать образцы с разрешением в десятки тысяч раз превосходящим разрешение самого совершенного светооптического микроскопа. С помощью ПЭМ возможно изучение объектов даже на атомарном уровне. ПЭМ является одним из основных методов исследования в целом ряде прикладных областей: физике, биологии, материаловедении и т.д.

Современные ПЭМ имеют режимы работы, позволяющие изучать элементный состав образцов, ориентацию кристаллов, фазовый сдвиг электронов и т.п. [68].

ПЭМ позволяют работать в следующих основных режимах:

- светлое поле (контраст формируется за счет поглощения электронов образцом);
- темное поле (контраст в зависимости от атомного номера);
- дифракционный контраст (контраст вызванный рассеянием Брэгга, возникающим при попадании пучка в кристаллическую структуру);

- спектроскопия энергетических потерь электронов (измерение потери электроном начальной энергии после прохождения через образец), а также энергетическая фильтрация;
- элементное картирование с помощью рентгеновского энергодисперсионного спектрометра;
- изображение во вторичных электронах;
- изображение в обратно-рассеянных электронах;
- электронно-лучевая томография (объемное изображение образца) [69].

## **2.7 Биологические исследования покрытий**

Для определения совместимости органа или ткани живого организма с имплантатом, проводятся биологические исследования.

Биомедицинские исследования заключаются в проведении цитотоксического теста. Цитотоксический тест проводится согласно рекомендациям [70]. По 1 образцу укладывают в 24-луночные стерильные пластиковые культуральные плоскодонные планшеты, заливают в каждую пробирку 1,5 мл культуры пренатальных стромальных клеток (в концентрации 105 клеток/лунку), выделенных из человеческого легкого и способных созреть и дифференцироваться в остеобласты. Данная культура клеток является оригинальной разработкой коллектива, адаптированной под тестирование остеогенной активности стромальных стволовых клеток человека [71].

В качестве культуральной среды применяется следующий состав (без остеогенных добавок): 280 мг/л L-глутамин, 50 мг/л гентамицина сульфат, 20 % эмбриональной сыворотки плодов коровы, 80 % среды ДМЕМ/F12 (1:1). Отсутствие остеогенных добавок (бета-глицерофосфат, аскорбиновая кислота, дексаметазон) позволяет выявить собственную специфическую (в данном случае, остеогенную) активность кальцийфосфатных покрытий.

Морфология прилипающих клеток, их подвижность и способность формировать монослой в условиях контакта на границе раздела с тестируемым образцом изучается с использованием возможностей интегрированной платформы для непрерывного наблюдения за живыми клетками в культуре – Cell-IQ v2 MLF (CM Technologies, Финляндия). Этот оригинальный новый подход позволяет изучать клетки с помощью инвертированной фазово-контрастной микроскопии в реальном времени в течение всего срока наблюдений (7 суток).

Через 7 суток культивирования (до формирования сплошного клеточного монослоя) при температуре 37 град. С, 5% CO<sub>2</sub> при 100 % влажности в пробах супернатантов (внеклеточных жидкостях) определяется концентрация ионизированного калия и натрия, активность щелочной фосфатазы (набор Thermo Fisher Scientific Inc., США) стандартным колориметрическим методом на биохимическом автоматическом анализаторе Konelab 60i (США) согласно инструкциям фирм-производителей. Калий является, преимущественно, внутриклеточным катионом, натрий – наоборот. Значительное изменение их содержания в межклеточной жидкости предполагает нарушение физиологических механизмов проницаемости клеточных мембран вследствие потенциальной цитотоксичности тестируемых материалов в отношении трансмембранного транспорта ионов. Щелочная фосфатаза – маркер функциональной активности (остеогенной дифференцировки и созревания) стромальных стволовых клеток [72].

При оценке полученных данных используется методы статистического описания, а также методы проверки статистических гипотез, использующиеся в стандартных пакетах программ Statistica. Полученные результаты выражают как медиану (Me), 25 % (Q1) и 75 % (Q3) квартили. Для анализа имеющихся выборок данных используют гипотезу нормальности распределения (критерий Колмогорова-Смирнова). В случае если наблюдается несоответствия нормальному закону распределения признака в исследуемых выборках, то для оценки статистической значимости различий используется непараметрический

критерий Манна-Уитни (U-тест). Различия считаются статистически значимыми, если уровень значимости  $p < 0,05$ .

#### **4      Финансовый      менеджмент,      ресурсоэффективность      и ресурсосбережение**

Перспективность научного исследования определяется не только ни сколько масштабом открытия, сколько коммерческой ценностью разработки. Оценка коммерческой ценности (потенциала) разработки является необходимым условием при поиске источников финансирования для проведения научного исследования и коммерциализации его результатов.

Необходимо понимать, что коммерческая привлекательность научного исследования определяется не только превышением технических параметров над предыдущими разработками, но и насколько быстро разработчик сумеет найти ответы на такие вопросы – будет ли продукт востребован рынком, какова будет его цена, чтобы удовлетворить потребителя, каков бюджет научного проекта, сколько времени потребуется для выхода на рынок и т.д.

Таким образом, целью данного раздела является определение перспективности и успешности научно-исследовательского проекта, разработка механизма управления и сопровождения конкретных проектных решений на этапе реализации.

В нем представляются результаты следующих этапов управления научным проектом:

- инициация проекта;
- планирование проекта;
- исполнение проекта.

Данным этапам должен предшествовать предпроектный анализ, направленный на сбор информации, описывающий требования к продукту/услуге, который должен произвести научный проект, коммерческий и инновационный потенциал научно-технического исследования.



## 4.1 Предпроектный анализ

### 4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

К основным сегментам научно-исследовательского проекта можно отнести медицинские и образовательные учреждения, небольшие предприятия производства медицинских приложений. Конечным продуктом, который будет реализован в данных сегментах, являются имплантаты медицинского назначения, а именно травматологические и стоматологические.

### 4.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения позволяет провести оценку сравнительной эффективности научной разработки и определить направления для ее будущего повышения.

Данный анализ был проведен с помощью оценочной карты, которая приведена в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Бф	Бк1	Бк2	Кф	Кк1	Кк2
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1. Повышение производительности труда пользователя	0,08	4	4	3	0,32	0,32	0,24
2. Удобство в эксплуатации	0,1	5	2	4	0,5	0,2	0,4
3. Надежность	0,1	4	5	4	0,4	0,5	0,4
4. Уровень шума	0,06	1	1	1	0,06	0,06	0,06
5. Безопасность	0,08	5	4	5	0,4	0,32	0,4
7. Простота эксплуатации	0,07	4	3	4	0,28	0,21	0,28
8. Возможность подключения в сеть ЭВМ	0,04	2	3	2	0,08	0,12	0,08
Экономические критерии оценки эффективности							
1. Конкурентоспособность продукта	0,1	5	5	4	0,5	0,5	0,4

#### Продолжение таблицы 4.1

2. Цена	0,08	3	2	4	0,24	0,16	0,32
3. Послепродажное обслуживание	0,05	2	3	2	0,1	0,15	0,1
4. Финансирование научной разработки	0,1	4	4	4	0,4	0,4	0,4
5. Срок выхода на рынок	0,04	2	2	1	0,08	0,08	0,04
6. Наличие сертификации разработки	0,1	4	4	3	0,4	0,4	0,3
Итого	1	47	45	42	3,44	3,42	3,02

Критерии для сравнения и оценки ресурсоэффективности и ресурсосбережения, приведенные в таблице 4.1, подбираются, исходя из выбранных объектов сравнения с учетом их технических и экономических особенностей разработки, создания и эксплуатации.

Позиция разработки и конкурентов оценивается по каждому показателю экспертным путем по пятибалльной шкале, где 1 – наиболее слабая позиция, а 5 – наиболее сильная. Веса показателей, определяемые экспертным путем, в сумме должны составлять 1.

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле:

$$K = \sum B_i \cdot B_i, \quad (4.1)$$

где  $K$  – конкурентоспособность научной разработки или конкурента;

$B_i$  – вес показателя (в долях единицы);

$B_i$  – балл  $i$ -го показателя.

Итогом данного анализа, действительно способным заинтересовать партнеров и инвесторов, может стать выработка конкурентных преимуществ, которые помогут создаваемому продукту завоевать доверие покупателей посредством предложения товаров, заметно отличающихся либо высоким уровнем качества при стандартном наборе определяющих его параметров, либо нестандартным набором свойств, интересующих покупателя.

#### 4.1.3 SWOT-анализ

SWOT – Strengths (сильные стороны), Weaknesses (слабые стороны), Opportunities (возможности) и Threats (угрозы) – представляет собой

комплексный анализ научно-исследовательского проекта. SWOT-анализ применяют для исследования внешней и внутренней среды проекта. Он проводится в несколько этапов.

В первом этапе описываются сильные и слабые стороны проекта, выявляются возможности и угрозы для реализации проекта, которые проявились или могут появиться в его внешней среде.

Второй этап состоит в выявлении соответствия сильных и слабых сторон научно-исследовательского проекта внешним условиям окружающей среды. Соответствия или несоответствия помогут выявить степень необходимости проведения стратегических изменений. В рамках данного этапа строится интерактивная матрица проекта (таблица 4.2). Ее использование помогает разобраться с различными комбинациями взаимосвязей областей матрицы SWOT. Каждый фактор помечаем либо знаком «+» (означает сильное соответствие сильным сторонам возможностям), либо знаком «-» (что означает слабое соответствие); «0» – если есть сомнения в том, что поставить «+» или «-». Результаты первого этапа SWOT-анализа представлены в табличной форме (таблица 4.2).

Таблица 4.2– SWOT-анализ

	<p><b>Сильные стороны научно-исследовательского проекта:</b></p> <p>С1. Эффективный и удобный способ получения кальцийфосфатных покрытий с хорошими физико-химическими свойствами.</p> <p>С2. Методом МДО можно наносить покрытия на изделиях сложной формы.</p> <p>С3. Отсутствие необходимости специальной предварительной подготовки поверхности (металлического образца).</p> <p>С4. Большие возможности управления структурой и морфологией покрытий.</p> <p>С5. Экологичность технологии.</p>	<p><b>Слабые стороны научно-исследовательского проекта:</b></p> <p>Сл1. Требования в биомедицинских исследованиях.</p> <p>Сл2. Широкий спектр разных методов модификации поверхности имплантатов, кроме МДО.</p> <p>Сл3. Недостаток финансовых средств.</p> <p>Сл4. Отсутствие необходимого оборудования для проведения испытания опытного образца</p>
--	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Продолжение таблицы 4.2

<b>Возможности:</b> В1. Использование научно-исследовательских достижений ТПУ В2. Появление дополнительного спроса на новый продукт В3. Повышение стоимости конкурентных разработок		
<b>Угрозы:</b> У1. Отсутствие спроса на новые технологии У2. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства У3. Введения дополнительных государственных требований к сертификации продукции		

Таблица 4.3 – Интерактивная матрица проекта

Сильные стороны проекта						
Возможности проекта		C1	C2	C3	C4	C5
	B1	+	-	-	-	-
	B2	+	+	+	+	+
	B3	0	0	0	0	-
Слабые стороны проекта						
Возможности проекта		Сл.1	Сл.2	Сл.3	Сл.4	
	B1	-	0	+	-	
	B2	0	+	+	0	
	B3	+	0	0	0	
Сильные стороны проекта						
Угрозы проекта		C1	C2	C3	C4	C5
	У1	-	-	-	-	-
	У2	-	-	-	-	-
	У3	0	0	0	0	0
Слабые стороны проекта						
Угрозы проекта		Сл.1	Сл.2	Сл.3	Сл.4	
	У1	-	+	+	+	
	У2	+	-	0	-	
	У3	0	-	-	+	

В рамках третьего этапа составлена итоговая матрица SWOT-анализа (таблица 4.4).

Таблица 4.4 – Итоговая матрица SWOT-анализа

	<p><b>Сильные стороны научно-исследовательского проекта:</b></p> <p>С1. Эффективный и удобный способ получения кальцийфосфатных покрытий с хорошими физико-химическими свойствами.</p> <p>С2. Методом МДО можно наносить покрытия на изделиях сложной формы.</p> <p>С3. Отсутствие необходимости специальной предварительной подготовки поверхности (металлического образца).</p> <p>С4. Большие возможности управления структурой и морфологией покрытий.</p> <p>С5. Экологичность технологии.</p>	<p><b>Слабые стороны научно-исследовательского проекта:</b></p> <p>Сл1. Требования в биомедицинских исследованиях.</p> <p>Сл2. Широкий спектр разных методов модификации поверхности имплантатов, кроме МДО.</p> <p>Сл3. Недостаток финансовых средств.</p> <p>Сл4. Отсутствие необходимого оборудования для проведения испытания опытного образца</p>
<p><b>Возможности:</b></p> <p>В1. Использование научно-исследовательских достижений ТПУ</p> <p>В2. Появление дополнительного спроса на новый продукт</p> <p>В3. Повышение стоимости конкурентных разработок</p>	<p>При использовании инновационной инфраструктуры ТПУ, упрощаются процессы обработки данных, полученных после проведения экспериментов.</p> <p>Появление спроса на новый продукт может быть увеличен за счет технологичности и экологичности продукта.</p>	<p>Большое количество послеэкспериментальных исследований не всегда позволяет произвести весь объем обработки данных.</p> <p>Если использовать инновационную инфраструктуру и необходимые оборудования для проведения испытания опытного образца в ТПУ, то появится возможность избавиться от недостатка финансовых средств.</p>
<p><b>Угрозы:</b></p> <p>У1. Отсутствие спроса на новые технологии</p> <p>У2. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства</p> <p>У3. У руководства НИР проблемы с материально-техническим обеспечением</p>	<p>На сегодняшний день существует широкий спектр разных методов модификации поверхности имплантатов, которые широко применяются в других научных организациях, поэтому может возникнуть проблема вывода имплантатов, модифицированных методом МДО, на рынок</p>	<p>Отсутствие спроса на новые технологии, могут ограничить поступление финансовых средств.</p>

#### 4.1.4 Оценка готовности проекта к коммерциализации

Для того, чтобы оценить готовность научной разработки к коммерциализации необходимо заполнить специальную форму, содержащую показатели о степени проработанности проекта с позиции коммерциализации и компетенциям разработчика научного проекта. Таблица оценки готовности проекта к коммерциализации приведена в таблице 4.5.

При проведении анализа по таблице по каждому показателю ставится оценка по пятибалльной шкале. При этом система измерения по каждому направлению отличается: 1 балл означает не проработанность проекта, 2 балла – слабую проработанность, 3 балла – выполнено, но в качестве не уверен, 4 балла – выполнено качественно, 5 баллов – имеется положительное заключение независимого эксперта. Для оценки уровня имеющихся знаний у разработчика система баллов принимает следующий вид: 1 – означает незнаком или мало знаю, 2 – в объеме теоретических знаний, 3 – знаю теорию и практические примеры применения, 4 – знаю теорию и самостоятельно выполняю, 5 – знаю теорию, выполняю и могу консультировать.

Оценка готовности научного проекта к коммерциализации (или уровень имеющихся знаний у разработчика) определяется по формуле:

$$B_{\text{сум}} = \sum B_i, \quad (4.2)$$

где  $B_{\text{сум}}$  – суммарное количество баллов по каждому направлению;

$B_i$  – балл по  $i$ -му показателю.

Значение  $B_{\text{сум}}$  позволяет говорить о мере готовности научной разработки и ее разработчика к коммерциализации. Так, если значение  $B_{\text{сум}}$  получилось от 75 до 60, то такая разработка считается перспективной, а знания разработчика достаточным и для успешной ее коммерциализации. Если от 59 до 45 – то перспективность выше среднего. Если от 44 до 30 – то перспективность средняя. Если от 29 до 15 – то перспективность ниже среднего. Если 14 и ниже – то перспективность крайне низкая.

Таблица 4.5 – Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
1	Определен имеющийся научно-технический задел	4	4
2	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	3	4
3	Определены отрасли и технологии для предложения на рынке	5	5
4	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	4	5
5	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	3	3
6	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	2	2
7	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	2	2
8	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	2	2
9	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	3	4
10	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	3	3
11	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	3	2
12	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	3	3
13	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	3	3
14	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	3	4
15	Проработан механизм реализации научного проекта	3	3
Итог баллов		46	49

По итогам таблицы видим, что  $B_{\text{сум}}$  равно 46 и 49, что говорит о том, что перспективность разработки знания разработчика выше среднего.

## 4.2 Инициация проекта

Группа процессов инициации состоит из процессов, которые выполняются для определения нового проекта или новой фазы существующего. Определяются внутренние и внешние заинтересованные стороны проекта, которые будут взаимодействовать и влиять на общий результат научного проекта. Данная информация закрепляется в Уставе проекта.

Устав проекта документирует бизнес потребности, текущее понимание потребностей заказчика проекта, а также новый продукт, услугу или результат, который планируется создать.

Устав научного проекта магистерской работы должен иметь следующую структуру:

- цели и результат проекта;
- организационная структура проекта;
- ограничения и допущения проекта.

Заинтересованной стороной проекта является Лаборатория физики наноструктурных биокomпозитов ИФПМ СО РАН.

В таблице 4.6 представлена информация об иерархии целей проекта и критериях достижения целей.

Таблица 4.6 – Цели и результат проекта

Цели проекта	Получение волластонит-кальцийфосфатных покрытий на металлах и сплавах методом микродугового оксидирования (МДО), изучение свойств биопокровтий в зависимости от изменения электрофизических параметров процесса МДО.
Ожидаемые результаты:	Получить биоактивные волластонит-кальцийфосфатные покрытия и результаты исследований.
Критерии приемки результата проекта:	Эффективный и удобный метод нанесения покрытий для создания имплантатов с биоактивными свойствами.



#### Продолжение таблицы 4.6

Требования к результату проекта:	Высокая остеоинтеграция имплантата с костной тканью
	Высокая адгезионная прочность покрытий (не менее 15 МПа)
	Механическая прочность имплантата
	Хорошая шероховатость, отвечающая требованиям
	Биоактивность покрытий -> не отторжение организмом человека

На этапе организационной структуры работы проекта решались следующие вопросы: кто будет входить в рабочую группу данного проекта, определить роль каждого участника в данном проекте, а также прописывались функции, выполняемые каждым из участников и их трудозатраты в проекте. Эти информации указаны в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Организационная структура проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудозатраты, час
1	Седельникова М.Б. старший научный сотрудник лаборатории физики наноструктурных биокomпозитов ИФПМ СО РАН	Руководитель по ВКР (НИР)	1. Разработка ТЗ на ВКР 2. Составление и утверждение технического задания 3. Теоретические и экспериментальные исследования 4. Разработка методики экспериментальных исследований 5. Проведение экспериментальных исследований 6. Анализ и обработка полученных результатов 7. Обобщение и оценка эффективности полученных результатов	8 16 32 56 40 16 16
2	Шинжина А.А. магистрант	Исполнитель по научному исследованию	1. Выбор направления исследования и способов решения задач 2. Сбор и изучение научно-технической литературы 3. Теоретические и	56 184 48

Продолжение таблицы 4.7

			экспериментальные исследования	
			4. Разработка методики экспериментальных исследований	80
			5. Проведение экспериментальных исследований	56
			6. Анализ и обработка полученных результатов	16
			7. Обобщение и оценка эффективности полученных результатов	16
			8. Оформление пояснительной записки	48
			9. Подготовка к защите ВКР	48
Итого				688

### 4.3 Планирование управления научно-техническим проектом

#### 4.3.1 Иерархическая структура работ проекта

Группа процессов планирования состоит из процессов, осуществляемых для определения общего содержания работ, уточнения целей и разработки последовательности действий, требуемых для достижения данных целей. План управления научным проектом должен включать в себя иерархическую структуру работ.

Иерархическая структура работ (ИСР) – детализация укрупленной структуры работ. В процессе создания ИСР структурируется и определяется содержание всего проекта. На рисунке 4.1 представлена иерархическая структура по выпускной квалификационной работе.



Рисунок 4.1 – Иерархическая структура по ВКР

#### 4.3.2 Контрольные события проекта

В рамках данного раздела определены ключевые события проекта, их даты и результаты. Эта информация представлена на таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Контрольные события проекта

№ п/п	Контрольное событие	Дата	Результат (подтверждающий документ)
1	Разработка ТЗ на ВКР	17.03.2016	
1.1	Составление и утверждение технического задания	18.03-19.03.2016	Приказ о защитах ВКР
2	Выбор направления исследования и способов решения задач	19-26.03.2016	
2.1			
2.2	Сбор и изучение научно-технической литературы	27.03-18.04.2016	Список литературы
3	Теоретические и экспериментальные исследования	19.04-30.04.2016	

Продолжение таблицы 4.8

3.1	Разработка экспериментальной установки и методики экспериментальных исследований	19.04-08.05.2016	Эксп.установка, методика
3.2	Проведение экспериментальных Исследований	12.05-24.05.2016	Лабораторный журнал
3.3	Анализ и обработка полученных результатов	26-29.05.2016	Научные результаты
4	Обобщение и оценка эффективности полученных результатов	30.05-03.06.2016	
4.1			
4.2	Оформление пояснительной записки	04-10.06.2016	Магистерская диссертация
4.3	Подготовка к защите ВКР	11-17.06.2016	

### 4.3.3 План проекта

В рамках планирования выпускной квалификационной работы построен календарный график работы (таблица 4.9).

Таблица 4.9 – Календарный план проекта

Код работы	Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников Ф.И.О
1	Разработка ТЗ на ВКР	1	17.03.2016	17.03.2016	руководитель
1.1	Составление и утверждение технического задания	2	18.03.2016	19.03.2016	руководитель
2	Выбор направления исследования и способов решения задач	7	19.03.2016	26.03.2016	дипломник
2.1					
2.2	Сбор и изучение научно-технической литературы	23	27.03.2016	18.04.2016	дипломник
3	Теоретические и экспериментальные исследования	10	19.04.2016	30.04.2016	руководитель, дипломник

Продолжение таблицы 4.9

3.1	Разработка методики экспериментальных исследований	17	19.04.2016	08.05.2016	руководитель, дипломник
3.2	Проведение экспериментальных исследований	12	12.05.2016	24.05.2016	руководитель, дипломник
3.3	Анализ и обработка полученных результатов	4	26.05.2016	29.05.2016	руководитель, дипломник
4	Обобщение и оценка эффективности полученных результатов	4	30.05.2016	03.06.2016	руководитель, дипломник
4.1					
4.2	Оформление пояснительной записки	6	04.06.2016	10.06.2016	дипломник
4.3	Подготовка к защите ВКР	6	11.06.2016	17.06.2016	дипломник
Итого		92			

Диаграмма Ганта – это тип столбчатых диаграмм (гистограмм), который используется для иллюстрации календарного плана проекта, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ. Построен график в виде таблицы 4.10 с разбивкой по месяцам и декадам (10 дней) за период времени выполнения научного проекта. Работы на графике выделены различной штриховкой в зависимости от исполнителей, ответственных за ту или иную работу.

Таблица 4.10 – Календарный план-график проведения ВКР по теме

№ работы (из ИСР)	кал. дн.	Испол- нители	Март		Апрель			Май			Июнь	
			Декады									
			1	2	1	2	3	1	2	3	1	2
1	1	Р										

Продолжение таблицы 4.10

1.1	2	Р											
2	7	Д											
2.1													
2.2	23	Д											
3	10	Р,Д											
3.1	17	Р,Д											
3.2	12	Р,Д											
3.3	4	Р,Д											
4	4	Р, Д											
4.1													
4.2	6	Д											
4.3	6	Д											



- Дипломник



- Руководитель

#### 4.3.4 Бюджет научного исследования

При планировании бюджета научного исследования должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов планируемых расходов, необходимых для его выполнения.

В статью «Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты» включаются затраты на приобретение всех видов материалов, комплектующих изделий и полуфабрикатов, необходимых для выполнения работ по данной теме. Количество потребных материальных ценностей определяется по нормам расхода.

Расчет стоимости материальных затрат производится по действующим прейскурантам или договорным ценам. В стоимость материальных затрат включают транспортно-заготовительные расходы (3-5 % от цены). В эту же статью включаются затраты на оформление документации (канцелярские

принадлежности, тиражирование материалов). Результаты по данной статье заносятся в таблицу 4.11.

На статью «Спецоборудование» для разработки и экспериментальных работ относятся затраты на приобретение, изготовление, аренду или амортизационные отчисления специальных приборов, устройств и т.д. При выполнении данной работы всё используемое оборудование собственное.

Таблица 4.11 – Расчёт затрат по статье «Сырьё и материалы»

Наименование	Единица измерения	Количество	Цена за единицу, руб.	Сумма, руб.
Вода дистиллированная	л.	1,5	40	60
Ортофосфорная кислота	кг.	0,45	51	22,95
Синтетический гидроксиапатит	кг.	0,056	745	41
Волластонит	кг	0,0563	660	37
Этанол	л.	0,2	900	180
Лабораторная химическая посуда	мл.	0,08	5000	400
Всего за сырьё и материалы				740,95
Транспортно-заготовительные расходы (3-5 %)				37,047
Итого по статье См				777,96

Сумма амортизационных отчислений рассчитывается по следующей формуле:

$$C_a = \sum_i^n \frac{C_{бал} \cdot H_a \cdot g_i \cdot t}{\Phi_{эф}}, \quad (4.3)$$

где  $C_{бал}$  – стоимость i-го вида оборудования, руб;

$H_a$  – норма годовых амортизационных отчислений;

$g_i$  – количество единиц i-го вида оборудования;

$t$  – время работы i-го вида оборудования;

$\Phi_{эф}$  – эффективный фонд времени работы оборудования.

Эффективный фонд рабочего времени  $\Phi_{эф}$  рассчитывается по следующей формуле:

$$\Phi_{эф} = (\Phi_{кал} - \Phi_{пр,вых}) \cdot k_{см} \cdot k_{нп}, \quad (4.4)$$

где  $\Phi_{кал}$  – количество календарных дней в году, дни;

$\Phi_{пр,вых}$  – количество праздничных и выходных дней в году, дни;

$k_{см}$  – коэффициент сменности (в данном случае  $k_{см} = 1$ );

$k_{н.п.}$  – коэффициент неучтённых потерь ( $k_{н.п.} = 20-30 \%$ ).

Эффективный фонд рабочего времени составляет 250 дней.

Таблица 4.12 – Расчёт затрат по статье «Спецоборудование для научных работ»

Наименование оборудования	Стоимость оборудования, руб.	Норма амортизации, %	Время использования, час	Сумма амортизационных отчислений, руб.
Компьютер	20000	-	720	20000
Установка МДО Microarc-3.0	2150000	10	12	430
Ультразвуковая мойка	5990	-	2	5990
Растровый электронный микроскоп	5200000	8,3	32	2300
Оптический микроскоп	5500	-	32	5500
Просвечивающий электронный микроскоп	45000000	6	36	16200
Профилометр	35000	-	5	35000
Дифрактометр ДРОН-7	4700000	7,6	32	1905,06
Испытательная машина для адгезионной прочности	1270000	12	19	482,6
Итого по статье Са				82857,66

Затраты на потребляемую электроэнергию рассчитываются по следующей формуле:

$$C_{эл} = W_y \cdot T_g \cdot S_{эл}, \quad (4.5)$$

где  $W_y$  – установленная мощность, кВт;

$T_g$  – время работы оборудования, час;

$S_{эл}$  – тариф на электроэнергию.



Тариф в 2016 в Томской области на электроэнергию составляет – 2,28 руб/кВт·час. Расчёт затрат на потребляемую электроэнергию представлен в таблице 4.13.

Таблица 4.13 – Расчёт затрат на потребляемую электроэнергию

Наименование оборудования	Мощность прибора, кВт	Продолжительность работы, час	Сумма, руб.
Установка МДО Microarc-3.0	0,7	12	19,15
Ультразвуковая мойка	0,12	2	0,54
Компьютер	0,3	720	205,2
Лампа дневного освещения (8шт.)	0,4	600	547,2
Просвечивающий электронный микроскоп	4,5	36	369,36
Растровый электронный микроскоп	16	32	1167
Профилометр	0,035	5	0,399
Вытяжной шкаф	0,22	12	6,02
Итого по статье Сэ			2314,86

#### 4.3.4.1 Основная заработная плата

В настоящую статью включена основная заработная плата научных и инженерно-технических работников, непосредственно участвующих в выполнении работ по данной теме. Величина расходов по заработной плате определяется исходя из трудоемкости выполняемых работ и действующей системы оплаты труда. В состав основной заработной платы включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы (размер определяется Положением об оплате труда).

$$C_{ЗП} = З_{осн} + З_{доп}, \quad (4.6)$$

где  $З_{осн}$  – основная заработная плата;

$З_{доп}$  – дополнительная заработная плата.

Для руководителя:  $C_{ЗП} = 21663,347 + 2166,347 = 23829,694$  руб.

Основная заработная плата руководителя  $Z_{осн}$  рассчитывается по формуле:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_{РАБ}, \quad (4.7)$$

где  $T_{РАБ}$  – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.;

$Z_{дн}$  – среднедневная заработная плата работника, руб.

Значит,

– для руководителя:  $Z_{осн} = 941,89 \cdot 23 = 21663,47$  рублей,

– для дипломника:  $Z_{осн} = 162,47 \cdot 69 = 11210,43$  рублей.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{дн} = (Z_M \cdot M) / F_D, \quad (4.8)$$

где  $Z_M$  – месячный должностной оклад работника, руб (в качестве месячного оклада магистра выступает стипендия, которая составляет 5674,5руб);

$M$  – количество месяцев работы без отпуска в течение года: при отпуске в 48 раб. дней  $M = 0,4$  месяца, 6-дневная неделя;

$F_D$  – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала (в рабочих днях) (таблица 4.14).

Таблица 4.14 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Дипломник
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней		
-выходные дни	56	104
-праздничные дни	14	14
Потери рабочего времени		
-отпуск	48	24
-невыходы по болезни	—	—
Действительный годовой фонд рабочего времени	247	223

Тогда, для руководителя:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{23264,86 \cdot 10}{247} = 941,897 \text{ рублей,}$$

$$Z_{\text{дн}} = \frac{5674,5 \cdot 10}{247} = 229,737 \text{ рублей.}$$

Баланс рабочего времени представлен таблице 4.14.

Месячный должностной оклад работника рассчитывается по формуле:

$$Z_M = Z_B \cdot K_P, \quad (4.9)$$

где  $Z_B$  – базовый оклад, руб;

$K_P$  – районный коэффициент, равный 1,3.

Заработная плата ассистента составляет 14584,32 руб., согласно «Положению об оплате труда» ТПУ.

Для руководителя:  $Z_M = 14584,32 \cdot 1,3 = 18959,616$  руб.

Результаты расчета основной заработной платы представлены в таблице 4.15.

Таблица 4.15 – Результаты расчета основной заработной платы

Исполнители	$Z_B$ , руб.	$K_P$	$Z_M$ , руб.	$Z_{\text{дн}}$ , руб.	$T_{\text{раб}}$ , раб.дн.	$Z_{\text{осн}}$ , руб.
Руководитель	14584,32	1,3	18959,616	941,897	23	21663,347
Дипломник	5674,5			229,737		22698
Итого $Z_{\text{осн}}$						44361,347

#### 4.3.4.2 Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала

Дополнительная заработная плата включает оплату за непроработанное время (очередной и учебный отпуск, выполнение государственных обязанностей, выплата вознаграждений за выслугу лет и т.п.) и рассчитывается исходя из 10-15 % от основной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнение темы:

$$З_{доп} = K_{доп} \cdot З_{осн}, \quad (4.10)$$

где  $З_{доп}$  – дополнительная заработная плата, руб.;

$K_{доп}$  – коэффициент дополнительной зарплаты ( $k_{доп} = 0,1$ );

$З_{осн}$  – основная заработная плата, руб.

Для руководителя:  $З_{доп} = 21663,47 \cdot 0,1 = 2166,347$  рублей

#### **4.3.4.3 Отчисления на социальные нужды**

Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды.

$$C_{внеб} = K_{внеб} \cdot (З_{осн} + З_{доп}), \quad (4.11)$$

где  $k_{внеб}$  – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.).

$$C_{внеб} = 0,3 \cdot (21663,47 + 2166,347) = 7148,9082 \text{ руб.}$$

#### **4.3.4.4 Научные и производственные командировки**

Затраты на научные и производственные командировки исполнителей определяются в соответствии с планом выполнения темы и с учетом действующих норм командировочных расходов научного и производственного персонала. Для данной работы, затраты по этой статье нулевые.

#### **4.3.4.5 Оплата работ, выполняемых сторонними организациями и предприятиями**

На эту статью относится стоимость контрагентных работ, т.е. работ, выполненных сторонними организациями и предприятиями по заказу данной научно-технической организации, результаты которых используются в конкретном НТИ. Кроме того, на эту статью расходов относят оплату

консультаций, использование Internet и т.д. Величина этих расходов определяется по договорным условиям.

#### 4.3.4.6 Накладные расходы

В эту статью относятся расходы по содержанию, эксплуатации и ремонту оборудования, производственного инструмента и инвентаря, зданий, сооружений и др. В расчетах эти расходы принимаются в размере 70-90 % от суммы основной заработной платы научно-производственного персонала данной научно-технической организации.

Накладные расходы составляют 80-100 % от суммы основной и дополнительной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнение темы.

Расчет накладных расходов ведется по следующей формуле:

$$C_{\text{накл}} = K_{\text{накл}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}), \quad (4.12)$$

где  $K_{\text{накл}}$  – коэффициент накладных расходов.

$$C_{\text{накл}} = 0,8 \cdot (21663,347 + 2166,347) = 19063,75 \text{ руб.}$$

На основании полученных данных по отдельным статьям затрат составлена калькуляция плановой себестоимости НТИ приведенная в таблице 4.16.

Таблица 4.16 – Группировка затрат по статьям

Наименование статей затрат	Сумма, руб.
Сырье, материалы	777,96
Сумма амортизационных отчислений	82857,66
Затраты на потребляемую электроэнергию	2314,86
Затраты на оплату труда работников, непосредственно занятых созданием НИР	44361,347
Отчисления на социальные нужды	7148,9082
Накладные расходы	19063,75
Итого себестоимость, Снир руб	251997,13

## 4.4 Определение эффективности исследования

### 4.4.1 Оценка сравнительной эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Интегральный показатель финансовой эффективности научного исследования получают в ходе оценки бюджета затрат трех (или более) вариантов исполнения научного исследования (таблица 4.17). Для этого наибольший интегральный показатель реализации технической задачи принимается за базу расчета (как знаменатель), с которым соотносятся финансовые значения по всем вариантам исполнения.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\phi}^p = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\max}}, \quad (4.13)$$

где  $I_{\phi}^p$  – интегральный финансовый показатель разработки;

$\Phi_{pi}$  – стоимость i-го варианта исполнения;

$\Phi_{\max}$  – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_m^a = \sum_{i=1}^n a_i b_i^a, I_m^p = \sum_{i=1}^n a_i b_i^p, \quad (4.14)$$

где  $I_m$  – интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов;

$a_i$  – весовой коэффициент i-го варианта параметра;

$b_i^a, b_i^p$  – балльная оценка i-го варианта параметра для аналога и разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

n – число параметров сравнения.

Таблица 4.17 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

ПО Критерии	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2
1. Способствует росту производительности труда пользователя	0,1	5	4	4
2. Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,1	4	4	4
3. Проводимость	0,2	4	4	3
4. Механическая прочность	0,2	4	4	3
5. Химическая стабильность	0,2	5	4	4
6. Степень набухания	0,2	4	3	3
Итого	1	26	23	21

$$I_{ТП} = 0,1 \cdot 5 + 0,1 \cdot 4 + 0,2 \cdot 4 + 0,2 \cdot 4 + 0,2 \cdot 5 + 0,2 \cdot 4 = 4,3,$$

$$Аналог1 = 0,1 \cdot 4 + 0,1 \cdot 4 + 0,2 \cdot 4 + 0,2 \cdot 4 + 0,2 \cdot 4 + 0,2 \cdot 3 = 3,9,$$

$$Аналог2 = 0,1 \cdot 4 + 0,1 \cdot 4 + 0,2 \cdot 3 + 0,2 \cdot 3 + 0,2 \cdot 4 + 0,2 \cdot 3 = 3,5.$$

Таким образом, по результатам расчетов получили, что для выполнения НИР требуется два человека: научный руководитель и дипломник. Проведен SWOT-анализ и составлена итоговая матрица SWOT-анализа. Приведен план проекта и рассчитан бюджет научного исследования.

Итоговая себестоимость НИР составила 251997,13 рублей, время, необходимое для ее выполнения, составило 92 календарных дней.

На основе расчета интегрального показателя с определением двух средневзвешенных величин финансовой эффективности и ресурсоэффективности научного исследования увидели что, сравнительная оценка текущего проекта выше.

## Список публикаций

1. Седельникова М.Б., Комарова Е.Г., Шаркеев Ю.П., Толкачёва Т.В., Шинжина А.А. Биопокрытия на основе волластонита и фосфатов кальция // Плёнки и покрытия–2015: тр. 12-й междунар. конф. 19-22 мая 2015 / под ред. д-ра техн. наук В. Г. Кузнецова. – СПб : Изд-во Политехн. н-та, 2015. – С. 43-45. (Санкт-Петербург).

2. Шинжина А.А., Седельникова М.Б., Комарова Е.Г. «Волластонит-кальцийфосфатные» покрытия на титане, полученные методом микродугового оксидирования // Тезисы докладов международной научной конференции «Современные техника и технологии». 2015. – С. 464-466.

3. Шинжина А.А., Седельникова М.Б. Влияние параметров процесса микродугового оксидирования на свойства биопокровтий // Сборник тезисов докладов международной научно-практической конференции «Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине». 2015. – С. 204.

4. Шинжина А.А., Седельникова М.Б. Волластонит-кальцийфосфатные покрытия на поверхности титана и сплава Zr-1%Nb, полученные методом микродугового оксидирования // Материалы XVII международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых . 2016. – С. 147-148.